

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE QUARTZITO EM MASSAS CERÂMICAS
PARA USO EM LOUÇA SANITÁRIA**

PAULA SIMONE SOARES DE MEDEIROS

CAMPINA GRANDE-PB

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE QUARTZITO EM MASSAS CERÂMICAS
PARA USO EM LOUÇA SANITÁRIA**

Paula Simone Soares de Medeiros

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadores: Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana

Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CAPES

CAMPINA GRANDE - PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M488i Medeiros, Paula Simone Soares de.
 Incorporação de resíduo de quartzito em massas cerâmicas para uso em
 louça sanitária / Paula Simone Soares de Medeiros. – Campina Grande,
 2015.
 87 f. : il. color.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
 Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
 2015.

 "Orientação: Prof.^a Dr.^a. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr.
 Gelmires de Araújo Neves".

 Referências.

 1. Cerâmica Branca. 2. Louça Sanitária. 3. Resíduo de Quartzito. I.
 Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Neves, Gelmires de Araújo.
 III. Título.

CDU 666.3(043)

**“Bendito seja o Senhor, rocha minha, que
me adentra as mãos para a batalha e os
dedos para a guerra.”
(Salmos 144:1)**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo presente da vida, por ser Luz em meu caminho, por toda força e motivação que me fizeram chegar até aqui. Eternamente grata, por teu amor e tua fidelidade. “Eu te exaltarei, ó Deus, meu rei; e bendirei o teu nome para todo o sempre.” (Salmos 145:1)

A minha família, especialmente a minha mãe, responsável por toda a minha educação, princípios e ensinamentos que me foram passados ao longo de todos esses anos. Obrigada pela presença constante em minha vida, me apoiando em todas as horas, mesmo não estando fisicamente presente. Obrigada por tudo!

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat) e ao seu competente corpo docente pelos ensinamentos ao longo do Mestrado.

A minha queridíssima orientadora Profa. Dra. Lisiane Navarro, que com sua sabedoria e conhecimento me conduziu, com muito empenho, na realização deste trabalho. Sempre solícita e disposta a ajudar-me.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Gelmires de Araújo pela confiança concedida e por todas as contribuições e sugestões dadas para o cumprimento desta pesquisa e elaboração deste trabalho. Muito obrigada por tudo!

Aos Professores Dr. Reginaldo Severo e Dra. Maria do Socorro Lopes, por comporem a banca examinadora e contribuírem tecnicamente na conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Romualdo Menezes, pelos esclarecimentos de dúvidas recorrentes ao trabalho, e transmitir seus conhecimentos e suas experiências.

Aos Laboratórios Tecnologia de Materiais (LTM) e de Caracterização de Materiais da UFCG pela disponibilidade para a realização dos ensaios e das análises. Especialmente aos queridos, Valmir José, Julliana Marques, Juliana Melo, Renato Côrrea, Wherllyson Patrício, João Neto e Flávia Bezerra, que foram essenciais na execução destas etapas.

Sou muito grata a respectiva indústria de louças sanitárias que fez a doação das matérias-primas e por apoio dado para o desenvolvimento desta pesquisa. Como, também, a respectiva usina de beneficiamento do quartzito, que forneceu o resíduo para o estudo.

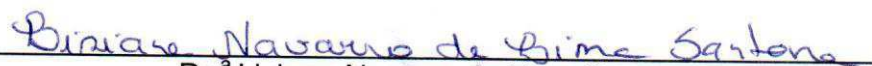
Aos meus amigos Robson Lino e Miguel Romão pelo apoio e importante colaboração durante o período que estive na indústria para a concretização de algumas etapas que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

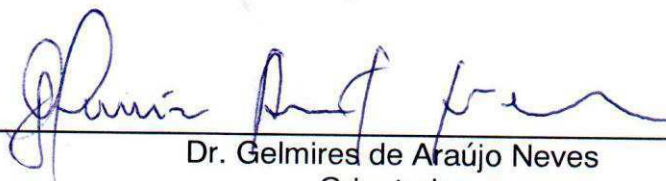
**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE QUARTZITO EM MASSAS CERÂMICAS
PARA USO EM LOUÇA SANITÁRIA**

PAULA SIMONE SOARES DE MEDEIROS

Dissertação Aprovada em 12/02/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Reginaldo Severo de Macedo
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



Dr.^a Maria do Socorro Lopes Cavalcanti
Examinadora Externa
UFCG

RESUMO

As indústrias de beneficiamento e transformação de minérios geram quantidades bastante significativas de resíduos e atualmente existe uma preocupação mundial com a contaminação do meio ambiente. Os custos de disposição de resíduos e tratamentos de efluentes de forma ambientalmente correta são elevados, o que tem motivado muitas pesquisas sobre reciclagem desses resíduos para uso como matérias primas cerâmicas. Dentro desse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a incorporação do resíduo do beneficiamento de quartzito para uso como matéria prima cerâmicas em substituição parcial aos materiais não-plásticos (quartzo e feldspato), para produção de louças sanitárias. Inicialmente as matérias primas convencionais e alternativas (resíduo de quartzito) foram submetidas a uma caracterização físico-mineralógica através das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração a laser (AG), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (EDX), análises térmicas (DTA, TG). Após caracterização foram formuladas barbotinas sem e com resíduo nos percentuais de 2, 4 e 6%, e posteriormente avaliadas suas propriedades reológicas. Após preparação da massa foram conformados corpos de prova pelo processo de colagem, em seguida submetidos a etapa de queima a temperatura de 1.200°C em forno contínuo e forno intermitente. Após queima foram determinadas as propriedades físico-mecânicas: absorção de água; porosidade aparente; perda ao fogo, ensaio mecânico de flexão em três pontos e retração linear. Os resultados evidenciaram que o resíduo de quartzito poderá ser utilizado em até 6% em massa cerâmica para produção em louça sanitária, sendo que os melhores resultados foram para os corpos cerâmicos sinterizados em forno contínuo.

Palavras-chave: Cerâmica Branca. Louça Sanitária. Resíduo de Quartzito.

ABSTRACT

The beneficiation and mineral processing industries generate significant quantities of waste and there is a global concern with environmental contamination. The waste disposal cost and treatments are high, which has motivated much research on recycling of this waste for use as ceramic raw materials. In this context, this work aims to evaluate the incorporation of quartzite processing of waste for use as raw material ceramics in partial substitution of non-plastic materials (quartz and feldspar) for the production of sanitary wares. Initially materials conventional and alternatives (quartzite residue) were subjected to physical and mineralogical characterization using the following techniques: particle size analysis by laser diffraction, X ray diffraction, X ray fluorescence, thermal analysis. After characterizations, the slurries were formulated with and without residue in percentage of 2, 4 and 6%, and then their rheological properties were evaluated. After conformation, test specimens were firing at temperature of 1200 °C in continuous and intermittent furnace. After firing were determined physical and mechanical properties: water absorption; porosity; loss on ignition, mechanical testing of three point bending and linear shrinkage. The results showed that the residue of quartzite can be used by up to 6% ceramic mass production in sanitary ware, and the best results were for the sintered ceramic bodies in continuous furnace.

Keywords: White Ceramic. Sanitary Ware. Residue of Quartzite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Geral.....	16
2.2 Específicos.....	16
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1 Resíduos Sólidos.....	17
3.2 Resíduos sólidos na indústria de cerâmica tradicional (cerâmica branca).....	19
3.3 Quartzito.....	22
3.4 Louça Sanitária (processo de fabricação).....	26
3.4.1 Matérias-primas constituintes da massa cerâmica.....	26
3.4.1.1 Argilas.....	27
3.4.1.2 Caulim.....	28
3.4.1.3 Feldspato.....	30
3.4.1.4 Quartzo.....	30
3.4.2 Preparação da massa cerâmica (barbotina).....	31
3.4.3 Processo de conformação por colagem	32
3.4.4 Etapa de secagem.....	33
3.4.5 Esmaltação.....	33
3.4.6 Etapa de queima (sinterização).....	34
4. METODOLOGIA.....	37
4.1 Materiais.....	37
4.2 Métodos.....	37
4.2.1 Ensaios de caracterização da matérias-primas.....	38
4.2.2 Preparação das massas (barbotinas).....	39
4.2.3 Conformação dos corpos de prova.....	40
4.2.4 Avaliação reológica das barbotinas.....	41
4.2.4.1 Determinação da densidade (ρ).....	41
4.2.4.2 Determinação do resíduo da barbotina.....	42
4.2.4.3 Velocidade de Deposição (VD), Tempo de Secagem (Ts) e Destacamento.....	43
4.2.5 Etapa de Queima.....	44
4.2.6 determinação das propriedades físico-mecânicas.....	44
4.2.6.1 Retração Linear após Secagem (RLS) e após Queima (RLQ).....	44
4.2.6.2 Perda ao Fogo (PF).....	45
4.2.6.3 Absorção de Água (AA).....	45
4.2.6.4 Porosidade Aparente (PA).....	46
4.2.6.5 Tensão de Ruptura a Flexão (TRF).....	46
4.2.7 Difração de raios X (DRX).....	46
4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 Caracterização das matérias-primas.....	48
5.1.1 Difração de raios X.....	48
5.1.2 Fluorescência de raios X.....	52
5.1.3 Análise Granulométrica.....	53
5.1.4 Análise Térmica (TG e DTA).....	57
5.2 Caracterização das Barbotinas.....	61
5.2.1 Fluorescência de raios X.....	61
5.2.2 Análise Granulométrica das Massas.....	63
5.3 Estudo reológico das barbotinas formuladas.....	65
5.4 Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova.....	67
5.5 Caracterização mineralógica e morfológicas dos corpos de prova.....	70
5.5.1 Difração de raios X.....	70
5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
6. CONCLUSÕES.....	78
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Placas (a) e resíduo(b) de quartzo.	24
Figura 4.1 – Fluxograma das etapas metodológicas	38
Figura 4.2 – Obtenção da barbotina por moagem em moinho de bolas.	40
Figura 4.3 – Processo de colagem em molde de gesso (a); corpos de prova (b).	41
Figura 4.4 – Determinação da densidade por meio de um densímetro.	42
Figura 4.5 – Determinação do resíduo de moagem da barbotina.....	43
Figura 4.6 – Determinação da velocidade de deposição da barbotina: (a) preenchimento, (b) escoamento, (c) destacamento, (d) pesagem	44
Figura 5.1 – Difratoograma de raios X da argila 1.....	48
Figura 5.2 – Difratoograma de raios X da argila 2.....	49
Figura 5.3 – Difratoograma de raios X do feldspato.	50
Figura 5.4 – Difratoograma de raios X do quartzo.....	51
Figura 5.5 – Difratoograma de raios X do resíduo de quartzito.	51
Figura 5.6 – Distribuição granulométrica da argila 1.	54
Figura 5.7 – Distribuição granulométrica da argila 2.	54
Figura 5.8 – Distribuição granulométrica do feldspato.....	54
Figura 5.9 – Distribuição granulométrica do quartzo.	55
Figura 5.10 – Distribuição granulométrica do resíduo de quartzito.....	55
Figura 5.11 – TG/DTA da argila 1.	58
Figura 5.12 – TG/DTA da argila 2.	59
Figura 5.13 – TG/DTA do feldspato.	60
Figura 5.14 – TG/DTA do quartzo.	60
Figura 5.15 – TG/DTA do resíduo de quartzito.....	61
Figura 5.16 – Distribuição do tamanho de partículas das barbotinas.	63
Figura 5.17 – Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas em forno contínuo.	70
Figura 5.18 – Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas em forno intermitente.....	73
Figura 5.19 – Micrografias dos corpos de prova sinterizados em forno contínuo.	75
Figura 5.20 – Micrografias dos corpos de prova sinterizados em forno intermitente. ..	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Composições químicas das matérias-primas.....	52
Tabela 5.2 - Tamanho de partículas das matérias-primas.....	56
Tabela 5.3 - Composição granulométrica das matérias-primas.....	56
Tabela 5.4 - Composições químicas das barbotinas.....	62
Tabela 5.5 - Tamanho de partículas das massas cerâmicas.....	64
Tabela 5.6 - Composição granulométrica das massas cerâmicas.....	64
Tabela 5.7 - Propriedades das barbotinas.....	65
Tabela 5.8 - Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova sinterizados a 1200°C em forno contínuo.....	67
Tabela 5.9 - Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova sinterizados a 1200°C em forno intermitente.....	69
Tabela 5.10 - Percentuais de fases dos corpos de prova das barbotinas após sinterização em forno contínuo a 1200°C.....	72
Tabela 5.11 - Percentuais de fases dos corpos de prova das barbotinas após sinterização em forno intermitente a 1200°C.....	74

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA - Absorção de água
ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
BP - Barbotina padrão
B2 - Barbotina com 2% de resíduo
B4 - Barbotina com 4% de resíduo
B6 - Barbotina com 6% de resíduo
CCT - Centro de Ciências e Tecnologia
CWG - Grupo Colaborativo de Trabalho
DEMa - Departamento de Engenharia de Materiais
D₁₀ - Diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele
D₅₀ - Diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele
D₉₀ - Diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele
DM - Diâmetro médio das partículas
DRX - Difração de raios X
DTA - Análise Térmica Diferencial
ISWM - Modelo Sustentável de Gestão Integrada
Li - Comprimento inicial do corpo de prova
Lq - Comprimento do corpo de prova após queima
Ls - Comprimento do corpo de prova após secagem
m - massa
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
nd - não determinado
PF - Perda ao Fogo
Pi - Peso do corpo de prova imerso
Pq - Peso do corpo de prova após queima
Ps - Peso do corpo de prova após seco
Pu - Peso do corpo de prova úmido
RQ - resíduo de quartzito
RLQ - Retração linear após queima
RLS - Retração linear após secagem
TG - Termogravimetria
TRF - Tensão de Ruptura a Flexão
Ts - Tempo de secagem
UFCG - Universidade Federal de Campina Grande
VD - Velocidade de deposição
V - volume
 ρ – densidade
 σ – Desvio padrão

1.INTRODUÇÃO

A extração de rocha e mineral é uma das principais fontes de obtenção de insumos para a vida do homem, apresentando-se como atividade intrinsecamente ligada ao comportamento e aos anseios da humanidade. Isso a torna necessária e indispensável para o equilíbrio do avanço tecnológico, econômico ou social, pois é responsável pela garantia do combustível que move o sistema no qual a sociedade é organizada. O uso de recurso natural não é nenhuma novidade, nem mesmo algo inapropriado, já que essa é sua finalidade e assim é feito desde os primórdios da história da humanidade (SANTOS et al., 2014).

O processo produtivo, em qualquer âmbito industrial, gera uma quantidade muito grande de resíduos, tanto na produção de bens duráveis como não duráveis. Este fato acaba sendo agravado quando o descarte destes resíduos ocorre de forma descontrolada, ocupando grandes áreas, tornando-as ociosas. Normalmente, as soluções encontradas pelas empresas quanto ao descarte de tais resíduos são os aterros sanitários e os lixões.

Além de gerar entulho, o descarte industrial também leva ao desperdício de matéria-prima, pois à medida que se descarta um resíduo, acaba se perdendo material que poderia ser reciclado e reutilizado como bens de produção. Outros fatores de grande importância são: o problema da contaminação e degradação do meio ambiente em função da natureza dos resíduos, em especial os resíduos sólidos. Estes podem gerar danos na atmosfera, solo, lençol freático e rios, durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa e, principalmente, em seu destino final (PAIXÃO et al., 2011; WEIZENMANN et al. 2013).

Por outro lado, os órgãos de fiscalização ambiental vêm atuando fortemente na prevenção ambiental e muitas indústrias estão buscando otimizar os processos, a fim de reduzir a quantidade de resíduos que produzem e o impacto ambiental negativo correspondente, como também tem procurado trabalhar com matérias-primas alternativas (JUNKES, 2012).

Diante do exposto, diversas alternativas científicas e tecnológicas estão sendo avaliadas buscando minimizar o impacto ambiental causado pelos

resíduos industriais. Dentre estas, merece destaque o uso desses resíduos como matérias-primas cerâmicas em substituição as tradicionais.

A indústria cerâmica se destaca pelo seu potencial em absorver resíduos principalmente os de beneficiamento de minério em razão de possuir elevado volume de produção e também pelo fato de que alguns resíduos apresentam características físico-químicas semelhantes às das matérias-primas para cerâmicas tradicionais (HE et al., 2012; VIEIRA et al., 2013; ZANATA e NANDI, 2014).

A extração e o beneficiamento de rochas ornamentais (mármore, granito, quartzito, ardósia e outras) produzem, em todas as suas etapas do processo, uma quantidade expressiva de resíduos sólidos, com perdas de material que atingem a faixa de 65 a 75%, em média (CAMPOS et al., 2009). Além de apresentarem perdas na produção, esta quantidade expressiva de resíduos vai afetar o meio ambiente e a produtividade, uma vez que, usualmente são descartados diretamente no solo, sem nenhum tratamento ou previsão de reutilização. Para solucionar esse problema, é necessário, portanto, buscar o gerenciamento adequado destes resíduos, priorizando o uso de novas tecnologias de reutilização e reciclagem.

Logo, congregando as demandas de mercado às preocupações ambientais, a utilização de resíduos de quartzitos para uso como matéria prima cerâmica em substituição parcial aos materiais não-plásticos, para produção de louças sanitárias, poderá contribuir para minimizar os impactos ambientais gerados pela gestão e disposição inadequadas desses resíduos, assim como, reduzir o custo do produto final. Os resultados obtidos poderão servir de base para um melhor aproveitamento do resíduo de quartzito, possibilitando um melhor planejamento dos mesmos de modo a minimizar os danos ao meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade do uso de resíduo de quartzito, como material não-plástico, na composição de massa cerâmica, utilizada na produção de louças sanitárias.

2.2 Específicos

- Caracterizar as matérias-primas convencionais e o resíduo através dos ensaios: análise química, térmica, granulométrica e mineralógica;
- Formular massas, sem e com resíduo de quartzito nas proporções de 2, 4 e 6%;
- Analisar as propriedades reológicas das barbotinas;
- Avaliar a influência da queima em forno contínuo e forno intermitente sob as propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova;
- Comparar os resultados obtidos na pesquisa com as normas da ABNT e os encontrados na literatura;
- Caracterizar as amostras após a etapa de queima por difração de raios-X (fases presentes) e microscopia eletrônica de varredura (morfologia).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Resíduos Sólidos

A grande e crescente quantidade de resíduos sólidos gerados cada ano em ambos os países industrializados e em desenvolvimento, junto com a preocupação pública para a preservação do meio ambiente, está fazendo da gestão de resíduos sólido uma das questões mais relevantes da sociedade moderna (GUERRERO et al., 2013; GHIANI et al. 2014).

A produção de resíduos sólidos é uma consequência inevitável da atividade humana, e sua gestão impacta diretamente na saúde das pessoas e do ambiente que as rodeiam (VERGARA e TCHOBANOGLOUS, 2012).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas, (2004) resíduos sólidos são todos os resíduos, nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ainda de acordo com esta norma, os resíduos são classificados em:

a) resíduos classe I - Perigosos; apresentam periculosidade e são caracterizados como inflamável, corrosivo, reativo, tóxico e patogênico.

b) resíduos classe II – Não perigosos;

- resíduos classe II A – Não inertes.

Caracterizados por apresentarem propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Estes resíduos não apresentam periculosidade, mas não são inertes.

- resíduos classe II B – Inertes.

Caracterizados por não apresentarem mudanças em sua estrutura com o passar do tempo.

O aumento da população, o crescimento industrial, a rápida urbanização e o aumento dos padrões de vida da comunidade têm acelerado a taxa de geração de resíduos sólidos urbanos nos países em desenvolvimento (MINGHUA et al., 2009). Diante dessa problemática, nos últimos anos um

grande número de estudos tem sido realizado para determinar os fatores dominantes que afetam os sistemas de gestão de resíduos em cidades de países em desenvolvimento (GUERRERO et al., 2013).

Consultores de meio ambiente e desenvolvimento urbano e organizações que trabalharam em países em desenvolvimento em meados dos anos de 1980 desenvolveram o Modelo Integrado de Gestão Sustentável de Resíduos (ISWM), que é um modelo que permite estudos de sistemas complexo e multidimensional de uma forma integral. O modelo reconhece a importância de três dimensões: analisar, desenvolver e alterar o sistema de gestão de resíduos (WILSON et al., 2009; SCHEINBERG et al., 2011).

Guerrero et al (2013), dentro de estrutura adaptada do ISWM realizaram um estudo para avaliar as partes interessadas (vínculos legais socioculturais, institucionais e econômicas) e os fatores que influenciam o desempenho da gestão de resíduos das cidades nos países em desenvolvimento. Para facilitar a análise das informações, os elementos existentes do sistema de gestão de resíduos foram descritos em termos de geração de resíduos e separação, coleta, transferência e transporte, tratamento, reciclagem e descarte final.

A gestão e a disposição inadequada dos resíduos sólidos causam impactos socioambientais, tais como: degradação do solo, comprometimento dos corpos d'água e mananciais, intensificação de enchentes, contribuição para a poluição do ar e proliferação de vetores de importância sanitária nos centros urbanos e catação em condições insalubres nas ruas e nas áreas de disposição final (BESEN et al., 2010).

Atualmente, o aumento das imposições da legislação ambiental, bem como as exigências do mercado, tem feito com que as empresas se voltem para estudos que venham a minimizar o impacto ambiental, diminuindo a quantidade de resíduos ou mesmo tratando aqueles que inevitavelmente sejam gerados. Outra razão para que cada vez mais a utilização de resíduos seja uma prática freqüente, é o alto custo de extração das matérias-primas e danos ambientais associados, além do esgotamento de reservas confiáveis e da conservação de fontes não-renováveis (GUERINO et al., 2010).

3.2 Resíduos sólidos utilizados na indústria da cerâmica tradicional (cerâmica branca)

A procura por materiais cerâmicos está aumentando com o desenvolvimento da economia, o que leva a uma grande procura de argila. No entanto, os recursos de argila são limitados, e à produção convencional de materiais cerâmicos de argila geralmente destrói grande área de terra arável. Portanto, estudos com foco no desenvolvimento de misturas argila / resíduos para produção de materiais cerâmicos de alta qualidade, têm recebido atenção (HE et al., 2012).

A Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento define desenvolvimento sustentável, como o desenvolvimento que satisfaz as necessidades básicas do público e satisfaz suas aspirações para uma vida melhor sem comprometer a capacidade das gerações futuras (YUAN, 2013).

Dentro desse contexto, muitos estudos vêm sendo realizados com a incorporação de resíduos industriais em cerâmica tradicional na busca de matérias-primas alternativas, e também buscando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos. Vale considerar que os resíduos industriais representam, em sua grande maioria, perdas de matérias-primas caracterizadas por uma ineficiência produtiva (FILHO et al., 2014).

O potencial de incorporação de resíduos nas formulações de cerâmicas tradicionais, aliado às elevadas quantidades de recursos naturais consumidos a cada dia por esse segmento industrial, ressalta a importância da reutilização de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, racionalizando o uso dos recursos naturais, contribuindo para a diversificação de produtos, diminuição dos custos de produção, fornecer matérias-primas alternativas para uma série de setores industriais, conservação de recursos não renováveis, economia de energia e, principalmente, melhoria da saúde da população (MENEZES et al., 2002; MENEZES et al., 2005).

Correia et al. (2007) avaliaram o efeito da incorporação do resíduo de pó de ágata, como substituto do quartzo, nas propriedades físicas e mecânicas de massas cerâmicas triaxiais para porcelanas. Estes observaram que o resíduo

pode ser utilizado em substituição do quartzo, sem comprometer as propriedades físicas e mecânicas.

Silva et al., (2007) avaliaram a utilização do granito como uma das matérias-primas empregadas em massas cerâmicas utilizada na produção de louças sanitárias. Estes concluíram que a adição de até 40% sem comprometer as propriedades da barbotina e do produto final.

Guerino et al., (2010) avaliaram a potencialidade do uso de resíduos, gerado na fabricação de peças metálicas pelo processo de fundição, em formulações de cerâmicas triaxiais. Para tanto, utilizaram uma argila plástica de queima branca e dois resíduos, um de silicatos alcalinos em lugar do feldspato e outro de areia de fundição de moldes de ferro fundido em substituição a sílica. Os resultados mostraram a possibilidade de obtenção de cerâmicas brancas triaxiais a partir destas matérias-primas alternativas, uma vez que os corpos cerâmicos conformados apresentaram propriedades adequadas para a produção de grês, faiança e porcelanas.

Ferreira et al., (2011) verificaram a viabilidade da substituição total ou parcial do feldspato por pó de mármore oriundo de rejeitos industriais em porcelanas triaxiais silicosas. Os resultados mostraram que é viável a substituição parcial do feldspato por pó de mármore, uma vez que as propriedades das porcelanas e sua temperatura de sinterização praticamente não são alteradas.

Porto et al., (2011) estudaram as propriedades reológicas de barbotinas cerâmicas, para grés sanitários, obtidas com a utilização de resíduos de vidro plano, substituindo parcialmente o feldspato. Os resultados das curvas reológicas mostraram a viabilidade da utilização deste tipo de resíduo, apresentando comportamento reológico coerente com o recomendado para este tipo de material cerâmico. A pesquisa então comprovou a viabilidade da utilização deste tipo de resíduo em massas cerâmicas, já que os mesmos conferiram boas propriedades reológicas às barbotinas, diminuindo os valores denominados “pontos de referência”, proporcionando uma diminuição da quantidade de defloculante.

Wannagon et al., (2012) modificaram corpos de grés cerâmicos com resíduos industriais de cerâmica (lodo de esmalte) e vidro. Os corpos de teste foram preparados por substituição do feldspato de potássio, no corpo grés de

referência, em 25, 50, 75 e 100% de lama de esmalte. Após as propriedades serem avaliadas, a fórmula adequada foi selecionada e modificada novamente pela adição de 5, 10, 15 e 20% de pó de vidro de soda-cal a fim de melhorar as propriedades e conseguir temperatura de queima mais baixa. Concluiu-se que as lamas de esmalte cerâmico podem ser utilizadas para substituir o feldspato em corpo de grés em até 100%. Incorporação adicional com 15-20% de soda-cal de sucata de vidro, reduziu a temperatura de queima para valores inferiores ao utilizado para o corpo de grés de referência, demonstrando que têm as propriedades necessárias e capacidade para ser transformado em produtos de grés comerciais.

Silva et al., (2012) estudaram a incorporação de resíduo do processo de serragem e beneficiamento de rochas ornamentais em substituição do feldspato sódico, que é uma matéria-prima natural, na formulação de uma massa cerâmica para fabricação de porcelana elétrica aluminosa. Os resultados obtidos nos diversos experimentos realizados indicaram que o resíduo de rocha ornamental utilizado, apresentou potencial para substituição parcial do feldspato sódico numa massa cerâmica para fabricação de porcelana elétrica.

Marinoni et al., (2013) avaliaram os efeitos de resíduos de vidro (soda-cal-sílica) sobre a cinética de formação de mulita e desenvolvimento microestrutural em cerâmicas vítreas, a partir da substituição parcial do Na-feldspato na produção de cerâmica louça sanitária. Os autores evidenciaram que o vidro substituindo o feldspato de 30 a 50% em peso permite acelerar a cinética da reação de crescimento de mulita, e alcançar características macroscópicas da produção de cerâmica em conformidade com os mais recentes requisitos técnicos. A introdução de resíduos de vidro leva a uma economia de combustível e a redução das emissões de CO₂ durante a fase de queima. Além disso, o uso do resíduo de vidro na cerâmica vítrea de louça sanitária proporciona uma preservação ambiental por poupar os recursos naturais, em termos de feldspato, como também uma gestão eficiente da escória do vidro de garrafa por reendereçar uma parte dela para fabricação de louça sanitária.

Carús et al., (2014) avaliaram a utilização de um resíduo de embalagens de vidro em porcelana de ossos. Especificamente, foi analisado o comportamento reológico de formulações de porcelana de ossos, nas quais o

fundente feldspato foi parcialmente substituído por vidro reciclado. Obteve-se uma barbotina, com vidro, com características de comportamento reológico próximas das obtidas pela barbotina contendo apenas o feldspato.

3.3 Quartzito

Do ponto de vista comercial, as rochas ornamentais e de revestimento são basicamente subdivididas em granitos e mármore. Alguns outros tipos litológicos, incluídos no campo das rochas ornamentais, estão os quartzitos, os serpentinitos, os travertinos e as ardósias, de acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Rochas Ornamentais - ABIROCHAS, (2009).

A extração de rochas ornamentais é uma atividade mineradora que apresentou grande desenvolvimento no Brasil na última década, porém o desenvolvimento tecnológico de equipamentos, os métodos de pesquisa geológica e caracterização tecnológica não acompanharam esse desenvolvimento na mesma velocidade (CABELLO et al., 2012).

A ABIROCHAS, (2009) determina que o quartzito é uma rocha metamórfica com textura sacaroide, derivada de sedimentos arenosos, formada por grãos de quartzo recristalizados e envolvidos ou não por cimento silicoso. Tanto quanto nos mármore, a recristalização mineralógica ocorre por efeito de pressão e temperatura atuantes sobre os sedimentos originais, tornando os quartzitos normalmente mais coesos e menos friáveis que os arenitos. Além disso, a inexistência de minerais reativos torna os quartzitos inertes a agentes de alteração, como produtos de limpeza e soluções ácidas em geral.

De acordo com Santos et al., (2014) o quartzito é uma rocha ornamental metamórfica, que apresenta uma tendência a ser coesa, com estrutura cristalina densa e organizada de modo que a força do cimento entre as partículas propicia uma resistência interna bastante alta. Além disso, é uma rocha com várias qualidades estéticas, provindas de suas propriedades físico-químicas, cuja principal característica é a clivagem. Os planos preferenciais paralelos de quebra favorecem a diversas aplicações ornamentais para o quartzito porque é de extrema importância para a modelagem das peças a associação de coesão e boa trabalhabilidade. Pode-se citar como exemplos a confecção de mesas e balcões, uso como piso de alta dureza e tenacidade,

decoração de pilares e colunas, soleiras e tampos. O quartzito também pode ser utilizado em escadas, fachadas, praças, jardins, enfim em qualquer aplicação em que seja necessário um revestimento resistente. Além de todas essas aplicações feitas com o material trabalhado, ainda pode-se citar o emprego da rocha bruta e irregular como decoração.

Comumente, os quartzitos, são brancos, cinza claro, amarelo ou castanho. Podem, no entanto, ter outras cores devido a grãos microscópicos de minerais acessórios e, assim, serem esverdeados devido à presença de epidoto, azulados devido à cianita, purpúreos devido à hematita, ou clorita, e pretos devido ao grafite, à magnetita, ou a biolita. (PONTES, 2005).

Durante os processos de extração e beneficiamento das rochas ornamentais, há perdas significativas de material e geração de resíduos (BABISK et al., 2012).

As rochas ornamentais são extraídas na forma de blocos ou lajes. Quando estas apresentam foliação e não se encontram em forma de maciços rochosos, não podem ser extraídas em blocos. Neste caso o material é extraído em lajes, com posterior corte, esquadrejamento e polimento. Esse método apresenta grandes perdas, e muitas vezes não é executado depois de adequada caracterização da jazida e planejamento de lavra (CABELLO et al., 2012).

Nas serrarias, indústrias de beneficiamento, o quartzito bruto chega sob a forma de lajes e pelo processo de esquadrejamento mecânico são transformadas em placas, quadradas ou retangulares, de larguras padronizadas e comprimento livre, ou seja, com formatos de acordo com os tipos de produto final desejado, de forma a propiciar o seu maior aproveitamento para serem utilizadas com revestimentos de paredes e pisos (Figura 3.1a). Durante esse processo é gerado um resíduo grosso, filetes (Figura 3.1b)



Figura 3.1 – Lajes(a) e resíduo(b) de quartzito
Fonte: Arquivo Pessoal, (2014).

Santos et al., (2014) avaliaram os principais impactos causados pela atividade extrativista da rocha quartzítica na cidade de Várzea – PB, acompanhada de uma análise da qualidade do produto em si e sua aplicabilidade na construção civil. Os autores evidenciaram que além da poluição sonora gerada pelas explosões, a extração provoca uma série de impactos ambientais negativos, provocados por esse tipo lavra, como alteração da paisagem pela remoção do solo e da vegetação, além de riscos de erosão e desertificação. Contudo o impacto ambiental que mais castiga é a geração de resíduos sólidos, a disposição inadequada de um grande volume de rejeito nas proximidades das jazidas, bem como das serrarias. No decorrer do beneficiamento se produz uma grande quantidade de poeira (resíduo sólido granular), que polui, ainda que em baixa escala, o perímetro urbano próxima ao setor de serrarias. Ficou evidenciado quanto às propriedades que, ornamentalmente, o quartzito é um excelente material, com boas propriedades físicas e estéticas, adequado para revestimentos externos e internos de edificações, e do ponto de vista estrutural, verificou-se uma alta densidade e coesão no quartzito, sendo mais consistente e resistente do que o concreto, podendo ser utilizado em construção civil não apenas como rocha ornamental, mas também como rocha estrutural, podendo ser empregado como embasamentos, aterros e até mesmo como agregado para o concreto.

A problemática da destinação correta do resíduo gerado durante as práticas extrativistas e de beneficiamento, hoje é o principal desafio das indústrias de rochas ornamentais.

De acordo com a ABIROCHAS (2014) a produção mundial estimada de rochas ornamentais, no ano de 2013, totalizou 130 milhões de toneladas, correspondentes a cerca de 48 milhões de metros cúbicos ou 1,42 bilhões de metros quadrados equivalentes de chapas com dois centímetros de espessura. Esta produção envolveu 76,75 Mt (59,0%) de rochas carbonáticas, 47,50 Mt (36,5%) de rochas silicáticas e 5,75 Mt (4,5%) de ardósias e outras rochas xistosas. A China foi responsável por 22,7% do total do volume físico das exportações mundiais de rochas ornamentais em 2013, tendo-se, na sequência, Índia (17,2%), Turquia (15,6%), Itália (6,0%), Espanha (5,2%), Brasil (5,1%) e Egito (4,5%). Refere-se que, em 2013, o Brasil foi o segundo maior exportador de rochas silicáticas brutas, representadas por blocos de granito; o quinto maior exportador de rochas processadas especiais, relativas, sobretudo, a chapas polidas de granito; o 3º maior exportador de produtos de ardósia, atrás da Espanha e China; e, o 12º maior exportador de rochas processadas simples representadas, no caso do Brasil, quase que essencialmente por produtos de quartzitos foliados.

Diante do cenário da excessiva extração desordenada de matéria-prima e irresponsabilidade no destino dos resíduos no passado, hoje há uma discussão em torno da questão ambiental. A Política Nacional dos Resíduos Sólidos é bem clara ao determinar que nenhum tipo de resíduo deve ter destinação final efetuada de forma irregular.

Algumas pedreiras, principalmente as maiores, têm buscado implantar um sistema de produção que busque maiores recuperações e melhor qualidade do produto final com menores taxas de geração de resíduos. Já as empresas menores encontram dificuldades neste sentido devido ao alto custo de contratação de serviços de consultoria voltados para o estudo adequado da área, planejamento e aplicação de técnicas adequadas de lavra e beneficiamento (CABELLO et al., 2012).

3.4 Louça Sanitária (processo de fabricação)

Os materiais cerâmicos são comumente usados em uma grande variedade de aplicações industriais que vão desde a produção de louças sanitárias para componentes com altos desempenhos mecânicos (MIRANDA et al., 2015)

A louça sanitária classifica-se como um produto de cerâmica branca, da cerâmica tradicional, a qual apresenta uma textura fina, sendo caracterizada por apresentar uma cor branca, rósea ou creme-clara após a etapa de queima, a uma temperatura controlada compreendida entre aproximadamente 1200°C - 1290 °C (OLIVEIRA, 2006; MEDINA et al., 2012).

O processamento cerâmico é constituído de várias etapas, desde a preparação da matéria-prima, que compreende a coleta, tratamento do material coletado, moagem, mistura e homogeneização para em seguida serem conformado de acordo com o tipo do produto. Após a conformação, os corpos verdes são submetidos à secagem para a retirada da umidade das peças, em seguida, após acabamento da peça seca, é depositado o vidrado (esmalte) e por fim as peças são submetidas a etapa de queima, em fornos, onde os produtos adquirem as propriedades finais.

A qualidade dos produtos cerâmicos depende de muitos parâmetros, os quais afetam a moldagem e a queima. O tipo e a proporção dos minerais presentes na massa são responsáveis pelas fases mineralógicas formadas durante a etapa de queima do produto. Conseqüentemente, junto às condições de processamento, a composição mineralógica influencia diretamente às propriedades do produto acabado (ZAUBERAS, 2001).

3.4.1 Matérias-primas constituintes da massa cerâmica

A formulação da massa é baseada no uso de matérias-primas que devem conferir a plasticidade exigida para a obtenção do compacto verde e o grau de fusibilidade necessário para que o produto atinja as propriedades desejadas. Assim, é importante ressaltar que as matérias-primas desempenham um papel vital na qualidade do produto final.

Genericamente a maioria das massas da cerâmica tradicional é composta por dois ou mais tipos de argila, geralmente uma argila plástica (popularmente chamada de argila gorda) e outra pouco plástica (popularmente chamada de argila magra). A proporção dessas argilas na composição determina a plasticidade da massa e deverá ser estabelecida de acordo com o material a ser produzido. Outras características influenciam a plasticidade da massa, tais como: minerais presentes, como o quartzo (areia), granulometria e a forma dos cristais, etc (WIECK e FH, 2013). Embora ambas as argilas exerçam funções ao longo de todo o processo produtivo, as plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não-plásticas atuam na fase do processamento térmico, elas possibilitam o balanceamento químico na composição das massas, além de facilitar a eliminação de compostos voláteis que se dissolvem durante o processo de queima (CAVALCANTE et al., 2008).

As matérias-primas que fazem parte da composição da massa, fundamentalmente, são: argilas, feldspatos, quartzo e caulins.

3.4.1.1 Argilas

As argilas apresentam uma grande variedade de composições e são formadas principalmente por uma mistura de argilominerais (partículas cristalinas extremamente finas, com diâmetro geralmente inferior a 2,0 μm), quando em presença de água apresentam plasticidade, podem ser compactadas, assim como, apresentar tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas, propriedades que explicam a grande variedade de aplicações tecnológicas.

A função das argilas é atuar como um ligante para outros constituintes do corpo no estado verde e conferir plasticidade sobre o corpo para moldar (LEE et al., 2008). Argilas com composições mineralógicas diferentes possuem plasticidades diferentes, mesmo com quantidades de água semelhantes. Após a determinação da proporção das argilas na massa é preciso garantir que mesma, assim como as demais variáveis de preparação e o teor de umidade sofram a menor variação possível (WIECK e FH, 2013).

Os três grandes grupos de argilominerais constituintes de um modo geral são: os grupos da caulinita, da montmorilonita (ou esmectita) e da illita (SANTOS, 1992).

Os minerais de argila ílítica-caulínica ou de origem montmorilonítica apresentam características plásticas mais ou menos notáveis no que diz respeito à sua estrutura mineralógica e suas distribuições granulométrica (KITOUNI e HARABI, 2011).

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos, de acordo com a maneira na qual as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam: estruturas 1:1 na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica e estruturas 2:1 na qual uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofillita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita. As quatro dezenas de argilominerais distribuem-se nesses grupos; apenas um pequeno número de argilominerais são componentes das Argilas Industriais: caulinita (caulim, “ball clay”; argila refratária; argila para construção civil); montmorilonita (bentonita, terra fuller); talco (talco); vermiculita (vermiculita) e amianto crisotila (amianto) (COELHO et al., 2007).

3.4.1.2 Caulim

Segundo Pinheiro et al., (2005) o caulim é uma argila de granulometria fina, geralmente de cor branca, e de boa inércia química. O mineral do caulim mais comum e mais importante industrialmente é a caulinita, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formada por intemperismo ou por alteração hidrotérmica. Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma das partículas etc. De acordo com Luz et al., (2008) a presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatósio, pirita e haloisita podem prejudicar a qualidade do caulim,

afetando propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade.

O caulim é muito usado na indústria de cerâmica branca, pois além de conferir uma cor branca à massa cerâmica, é um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), que, no momento da vitrificação da peça, regula o equilíbrio da reação. E, em temperaturas de queima superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ele se converte em mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formando uma fase vítrea que atua como esqueleto para os produtos resultantes, contribuindo para o aumento da resistência mecânica e redução do excesso de fases líquidas formadas durante a queima, conhecida como deformação pirolástica (LUZ et. al., 2008).

Os caulins são utilizados em massas cerâmicas geralmente para completar uma distribuição granulométrica em particular, visando aumentar a velocidade de colagem das barbotinas melhorando a permeabilidade das massas. Podem também contribuir para o aumento do coeficiente de expansão das massas e diminuição da retração de queima como consequência do seu caráter mais refratário (MORELLI, 2003).

Segundo Souza (2007) o caulim cerâmico deve possuir um teor de caulinita entre 75% e 85% e não ter minerais que afetem a cor de queima, como o Fe_2O_3 , cujo teor deve ser menos que 0,9%, de modo que a cor de alvura, após a queima, esteja na faixa de 85-92. Durante o processo de queima o caulim apresenta comportamento distinto, como mudança de fase, variação dimensional e perda de massa. Essas propriedades são afetadas dependendo de como é realizada cada etapa de processamento, da composição química e mineralógica dos mesmos e, principalmente, da temperatura e do tempo em que as peças são submetidas a uma curva de queima.

Na fabricação de louças sanitárias, o uso do caulim melhora as propriedades reológicas da massa cerâmica, permitindo a extrusão da peça e facilitando a sua secagem. As peças moldadas são relativamente pesadas. Em virtude desse peso, o caulim é utilizado na formulação da massa cerâmica, de modo a manter a forma das peças moldadas, antes da secagem nos fornos (LUZ et. al., 2008).

3.4.1.3 Feldspato

Feldspato é o grupo mineral mais abundante, constituído por silicato de alumínio que contém proporções variadas de potássio, sódio, cálcio e ocasionalmente bário. São encontrados em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo que pegmatito granítico é uma das principais fontes.

Os feldspatos possuem altos teores de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) e são os mais importantes agentes de densificação, favorecem a formação de uma fase líquida, que conduz a uma redução da porosidade e conseqüentemente aumento da resistência mecânica, dureza, resistência química e resistência a corrosão do material (BERNASCONI, et al. 2014). O tamanho das partículas e a composição (proporção comumente $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) são parâmetros que afetam a cinética da reação e a viscosidade da fase semi-líquida que se desenvolve durante a queima. O estudo da evolução do processo de densificação é um tema fundamental, pois permite reduzir os gastos energéticos (ALVES et al., 2012; SUVACI et al. 2010).

Os feldspatos são utilizados na produção de vidro, cerâmica e em polímeros, nas indústrias de papel e tintas como cargas (enchimentos) e extensores. Eles fundem total ou parcialmente a partir de aproximadamente 1000-1100 °C, dando origem a fase líquida que acelera a sinterização. São agentes fundentes e, portanto, indesejáveis para materiais refratários, porém são fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca (MILAK et al., 2007; MORAES, 2007; KITOUNI e HARABI, 2011).

3.4.1.4 Quartzo

O quartzo é fonte de introdução da sílica, que é o elemento imprescindível em uma massa, atua diminuindo a plasticidade em virtude das partículas de sílica (SiO_2) e possibilita um aumento na velocidade de deposição da barbotina na etapa de conformação.

Por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Quando aquecido a 573 °C, sofre uma rápida transformação de

fase, reversível, da forma quartzo α (baixa temperatura) para quartzo β (alta temperatura), acompanhada de aumento de volume de suas partículas, gerando tensões internas na peça.

O quartzo é, principalmente, um material de enchimento de baixo custo que permanece não reativo à baixas temperaturas de queima e forma um líquido altamente viscoso à temperaturas mais altas. Como em todas as cerâmicas tradicionais, a presença de quartzo é necessário para diminuir a retração (KITOUNI e HARABI, 2011; MÁRQUEZ et al., 2010). A presença de quartzo em excesso ou na forma de partículas grosseiras diminui a resistência mecânica das peças além de aumentar o coeficiente de variação térmica linear, podendo ocasionar problemas no acordo suporte-esmalte, entretanto, na secagem ele facilita a saída da água do interior da peça amenizando a formação de trincas (MILAK et al., 2007).

3.4.2 Preparação da massa cerâmica (barbotina)

As barbotinas de grés sanitários compõem-se de 50% de materiais plásticos e 50% de materiais não-plásticos.

Os materiais cerâmicos de origem argilomineral apresentam características bastante particulares quando considerados como partículas ou como aglomerados. O controle da distribuição de tamanho das partículas de uma barbotina para fabricação de produtos cerâmicos, juntamente com outras características como a forma e o estado de agregação das partículas, é de fundamental importância na obtenção de um produto acabado de boa qualidade (DAROLT, 2011). No preparo de barbotinas para a conformação por colagem de peças cerâmicas, o comportamento reológico de suspensões apresenta forte dependência de fatores como pH, quantidade de defloculante e concentração de sólido (LINK et al., 2013).

As barbotinas cerâmicas, geralmente, apresentam um comportamento reológico que as caracteriza como sistemas não newtonianos. Tal comportamento dependerá, dentro de um mesmo tipo de composição, da porcentagem de sólidos contidos nela. Tanto a tixotropia como a pseudoplasticidade são propriedades não desejadas para uma moagem e

processo adequado das barbotinas cerâmicas (PEREZ, 2007). Para combatê-las, é possível agir sobre diferentes variáveis e magnitudes, a saber:

- Variação da porcentagem e tipos de argilas utilizadas na barbotina;
- Composição química da água utilizada na moagem;
- Quantidade e tipo de defloculante utilizado; e
- Controle da moagem (especialmente o tempo de moagem).

O moinho de bola, ou moinho Alsing, é um equipamento de moagem bastante utilizado na indústria cerâmica, nomeadamente para a moagem de pastas, ou dos seus componentes duros (principalmente em cerâmica de pavimentos, revestimentos, sanitários, louça utilitária e decorativa). A moagem neste tipo de moinho pode ser a seco ou úmido e o processo pode ser contínuo ou intermitente, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua e a úmido (RIBEIRO, 2001).

A moagem via úmida é a que apresenta melhor resultado e, dessa forma, a utilizada na produção de louça sanitária. A matéria-prima é misturada a uma solução alcalina (fluidificante) dispersa em água. No final da moagem, tem-se uma suspensão aquosa das matérias-primas, a barbotina, com conteúdo de água que varia em função do tipo de material. Esse teor gira em torno de 30 a 40%.

3.4.3 Processo de conformação por colagem

A etapa de conformação das peças inicia-se pela preparação do molde com o desmoldante, com a função de criar uma interface entre o molde e a barbotina, de forma a evitar a aderência entre as superfícies, facilitando assim a retirada da peça. A aplicação dos desmoldantes pode ser por via úmida ou por via seca e os mais comuns utilizados nas indústrias são a mica, o talco e o grafite.

O sistema tradicional de conformação por colagem com moldes de gesso cerâmico, é bastante utilizado na indústria de cerâmica tradicional, o qual compreende as seguintes etapas: enchimento do molde, formação de parede, vazamento, consolidação, desmoldagem e acabamento. A duração do

ciclo é igual à soma da duração de cada uma das etapas (FONSECA, 2000). O tempo de enchimento depende da viscosidade da suspensão, de tal forma que será tanto maior quanto mais elevada for a viscosidade.

A fase de consolidação consiste, basicamente, no endurecimento da peça conformada, por efeito da eliminação do excesso do líquido retido. Para que tal aconteça, é preciso garantir o contacto entre a parede e o molde, recorrendo-se, muitas vezes ao ar comprimido a baixa pressão para o conseguir, nomeadamente quando as peças são de grandes dimensões e a parede é espessa (FONSECA, 2000).

A desmoldagem das peças é uma operação que requer cuidados para que o produto não sofra esforços e ocasione deformações ou trincas; deve ser feito após o produto adquirir consistência adequada para o manuseio.

O acabamento de peças consiste na retirada de rebarbas, resíduo de desmoldantes e imperfeições na superfície da peça. O acabamento de peças cerâmicas é feito normalmente à verde.

3.4.4 Etapa de secagem

Após a etapa de conformação, as peças em geral ainda contêm grande quantidade de água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças (trincas, bolhas, empenos, etc) é necessário eliminar essa água de forma lenta e gradual, até um teor suficientemente baixo, de 0,8% a 1,5% de umidade residual, embora a demanda de produção requeira uma secagem mais rápida possível, no entanto, uma programação de secagem demasiadamente acelerada causará retração diferencial de tal ordem, podendo vir a produzir tais defeitos nas peças (OLIVEIRA, 2006).

3.4.5 Esmaltação

Após a secagem, a maioria dos produtos recebe uma camada fina e contínua de um material denominado esmalte ou vidrado, que após a queima adquire aspecto vítreo. Esta camada contribui para o aspecto estético, higiênico e melhora algumas das propriedades físicas, principalmente de

resistência mecânica e elétrica. A composição dos esmaltes é bastante variada, e sua formulação depende das características do corpo cerâmico, das características finais do esmalte e da temperatura de queima. Sua preparação ocorre na forma de uma suspensão aquosa, cuja viscosidade é ajustada para cada tipo de aplicação (OLIVEIRA, 2006).

3.4.6 Etapa de queima (sinterização)

A etapa de queima é a fase mais delicada de todo o processo de fabricação, pois eventuais defeitos originados nas etapas anteriores revelam-se somente quando o material é queimado. É durante o processo de sinterização que ocorrem as transformações físico-químicas, necessárias, que vão conferir as propriedades finais do corpo cerâmico e do vidrado.

A queima das peças cerâmicas é feita em fornos e é dividida em três fases: aquecimento controlado; patamar de queima; e, por fim, resfriamento controlado.

A finalidade dos fornos é aquecer todas as superfícies das peças de forma gradual e uniforme, para que ocorram as transformações físico-químicas, dando origem ao corpo cerâmico. Para que os resultados sejam favoráveis, os produtos devem estar bem secos durante a enfora e a queima deve ser conduzida mediante uma curva de temperatura-tempo adequada para cada tipo de massa e com uma atmosfera conveniente (TUBINO e BORBA, 2006).

Para a indústria cerâmica existem dois tipos básicos de fornos: os intermitentes e os contínuos.

- Forno intermitente ou periódico: Pode ser de câmara ou mufla. A temperatura não é uniforme no interior do forno e a carga mantém-se estática. Sua produção é feita por “bateladas” e não de forma contínua, como nos fornos tipo túnel.

Neste forno, as peças são colocadas quando o forno está frio, aquecidas à temperatura máxima desejada, depois de arrefecido são retiradas. Os mais eficazes são aquecidos a gás com os queimadores distribuídos nas zonas anterior e posterior para uma melhor circulação do ar quente. No caso dos fornos intermitentes elétricos, são aquecidos por uma série de resistências elétricas colocadas lateralmente, na porta e na base. Possuem uma abertura

na parte superior, cuja designação não poderá ser de chaminé (CANOTILHO, 2003).

- Forno túnel: Neste tipo de forno a temperatura é constante em qualquer ponto do seu interior, não havendo desaproveitamento de calor, ao repetir o processo, como nos intermitentes (CANOTILHO, 2003).

Nestes fornos, o material é que se movimenta, enquanto o fogo fica fixo. O material a queimar é colocado sobre vagonetas, que percorrem lentamente a galeria, de uma extremidade a outra, sobre trilhos, empurradas com velocidade contínua, por um pistão hidráulico, colocado na extremidade da entrada. Em intervalos regulares, uma vagoneta é introduzida na galeria e, na extremidade oposta outra é retirada. A velocidade das vagonetas é contínua e uniforme com relação ao tempo, salvo o tempo para retorno do propulsor que é aproveitado para se introduzir outro carro no forno (TUBINO e BORBA, 2006).

A sinterização da louça sanitária tem por objetivo o endurecimento ou vitrificação da massa cerâmica ao ponto de se alcançar as especificações recomendadas pela indústria para grés sanitários. Geralmente ocorre em fornos do tipo túnel; com patamar de queima que pode variar entre 1200 °C e 1250 °C, em um ciclo de queima de 10 a 14 horas

As propriedades físicas das louças sanitárias de porcelana após a queima são dependentes de uma variedade de aspectos, algumas das quais são as fases constituintes, relativo a reações de alta temperatura que envolve os minerais usados, as microestruturas desenvolvidas e o grau de densificação (PAGANI et al., 2010).

Dentre os vários fatores que contribuem para as transformações físico-químicas de um corpo cerâmico, durante a queima, estão:

- Composição química e mineralógica da massa e do esmalte;
- Distribuição granulométrica das matérias-primas;
- Espessuras das peças cerâmicas;
- Acordo massa/esmalte;
- Retirada de água livre;
- Combustão e remoção de impurezas orgânicas;
- Redução ou oxidação dos componentes dos corpos;

- Variações de volume, devido a inversões cristalinas.

As matérias-primas que contêm minerais alcalinos produzem grande quantidade de fase líquida durante a queima, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Além disso, a redução da viscosidade desempenha um papel significativo no desenvolvimento da microestrutura e das propriedades físicas dos grés de porcelana. As fases cristalinas e viscosidade da fase líquida têm efeitos críticos sobre a microestrutura e propriedades físicas da cerâmica durante queima (TUNÇEL et al., 2012).

Na queima, o quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina se forma – a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Existem dois tipos principais de mulita, a primária e a secundária. A primária se forma diretamente a partir do espinélio e a secundária depende da cristalização a partir dos componentes presentes na fase líquida, este segundo constitui um processo mais lento.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas para realização dessa pesquisa foram: feldspato, quartzo, argilas, defloculante (silicato de sódio) e talco, fornecidas por uma indústria de louças sanitárias.

Resíduo de quartzito (RQ), fornecido por uma unidade industrial de beneficiamento de quartzito, localizada no Distrito Industrial no município de Várzea-PB.

4.2 Métodos

O procedimento experimental para o desenvolvimento desta pesquisa foi dividido em quatro etapas contidas no Fluxograma descrito na Figura 4.1. A primeira etapa correspondeu a caracterização das matérias-primas. A segunda etapa compreendeu a preparação das barbotinas, acompanhada do estudo reológico das mesmas e moldagem dos corpos de prova. Na terceira etapa foi realizada a queima dos corpos de prova e por fim, a quarta etapa consistiu na realização dos ensaios físico-mecânicos e caracterização dos corpos de prova das barbotinas preparadas.

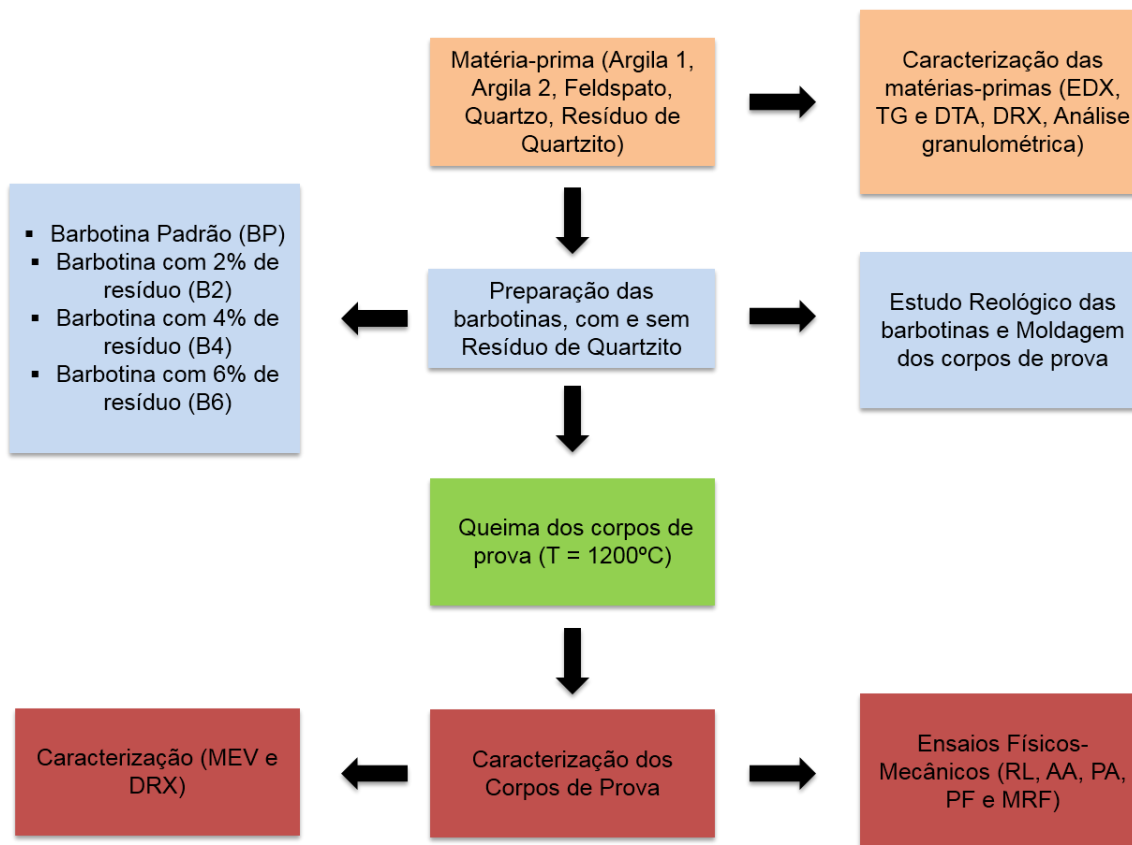


Figura 4.1 – Fluxograma das etapas metodológicas

Toda a parte de caracterização das matérias-primas e dos corpos de prova, assim como os ensaios físico-mecânicos, foram realizados nos Laboratórios de Tecnologia e Caracterização de Materiais, que fazem parte da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande. A preparação das barbotinas, estudo reológico e queima dos corpos-de-prova foram realizados em uma indústria de louça sanitária.

4.2.1 Ensaio de Caracterização das matérias-primas

Para realização das caracterizações as matérias-primas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm).

- Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

A análise química, por fluorescências de raios-X, das matérias-primas foi realizada em um equipamento EDX 720 da Shimadzu, sob atmosfera de

nitrogênio (N₂). Os óxidos existentes foram determinados de forma semiquantitativa, através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios fluorescentes emitidos por cada um dos elementos químicos presentes.

- Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação K α do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 a 60^o e velocidade de varredura de 2^o/min.

- Análise Térmica (TG e DTA)

As análises foram conduzidas em equipamento modelo SDT Q600, marca TA Instruments. Quanto aos parâmetros utilizados, comumente foram: atmosfera de ar, razão de aquecimento de 5°C/min, e aquecimento variando da temperatura ambiente até 1000°C. O padrão utilizado nos ensaios de DTA foi o óxido de alumínio (Al₂O₃).

- Análise Granulométrica

Para realização desta caracterização, as matérias-primas foram dispersa em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm durante 5 min, em seguida a dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064 LD, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência.

4.2.2 Preparação das massas (barbotinas)

As barbotinas foram preparadas pelo processo de moagem em moinho de bolas (alta alumina), conforme Figura 4.2, por um período de aproximadamente 9 horas.



Figura 4.2 – Obtenção da barbotina por moagem em moinho de bolas
Fonte: Arquivo Pessoal, (2014).

Foi utilizada uma massa industrial como referência para a formulação das demais massas, a qual foi denominada de barbotina padrão (BP). Baseando-se na formulação desta massa padrão, foram preparadas barbotinas substituindo parcialmente os materiais não plásticos (quartzo e feldspato) pelo resíduo de quartzito nas proporções de 2, 4 e 6%, denominadas respectivamente de B2, B4 e B6, na tentativa de encontrar um percentual adequado de resíduo que não comprometam as propriedades recomendadas para fabricação de grés sanitários.

4.2.3 Conformação dos corpos de prova

Para cada composição, 5 corpos de prova, com dimensões de (6,0 x 2,0 x 0,5) cm³, foram confeccionados através do processo de colagem em moldes de gesso, conforme Figura 4.3.

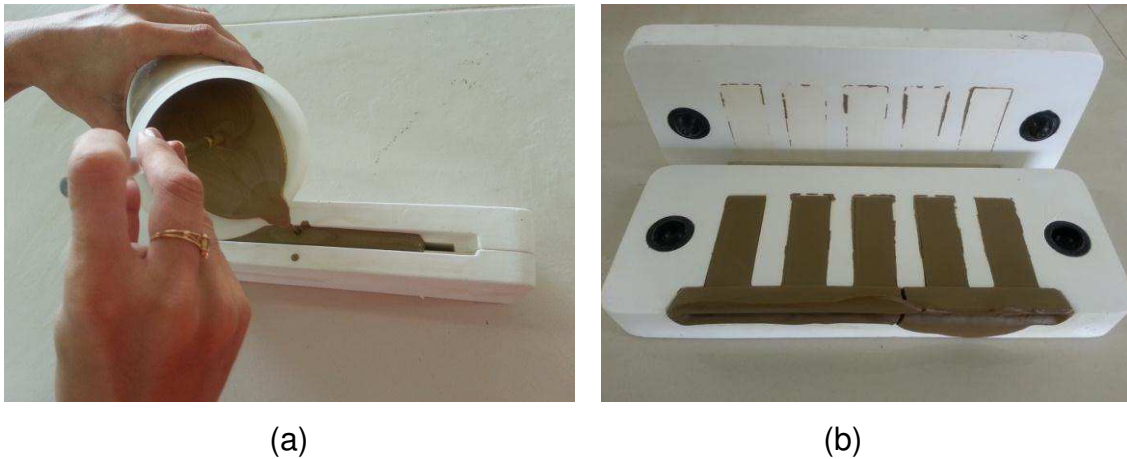


Figura 4.3 – Processo de colagem em molde de gesso (a); corpos de prova (b)
Fonte: Arquivo pessoal, (2014).

Para facilitar o desmolde foi aplicado nos moldes de gesso uma fina camada de talco, logo em seguida a barbotina foi vertida, ficando em repouso por cerca de 24 horas para a formação de parede. Posteriormente foi feita a retirada dos corpos de prova dos moldes para secagem natural por 24 horas e em seguida colocados em estufa à 110°C por aproximadamente 40 minutos. Por fim foram submetidos a queima.

4.2.4 Avaliação reológica das barbotinas

Este ensaio compreendeu a determinação da densidade das barbotinas, como, também a determinação de resíduo em malha ABNT n° 325 (0,044mm). e a realização de testes de velocidade de deposição e tempo de secagem.

4.2.4.1 Determinação da Densidade (ρ)

A densidade das barbotinas foram medidas por meio de um densímetro com volume conhecido e previamente calibrado. Este foi totalmente preenchido com a barbotina e logo em seguida pesado como ilustrado na Figura 4.4.



Figura 4.4: Determinação da densidade por meio de um densímetro
Fonte: Arquivo pessoal, (2014).

A densidade da barbotina foi determinada pela razão da sua massa e seu volume de acordo com a seguinte equação 1:

$$\rho = m/V \quad (1)$$

Onde: ρ = densidade (g/cm^3);
m: massa (g);
V: volume (cm^3).

4.2.4.2 Determinação do resíduo da barbotina

O resíduo foi determinado segundo método utilizado pela indústria de louça sanitária onde foram preparadas as barbotinas.

A moagem da barbotina foi interrompida quando o teor de resíduo na moagem atingiu aproximadamente 8,0 % em peneira ABNT 325 (0,044mm). Este valor é medido com o volume em massa da barbotina determinado após a densidade (ρ) previamente calculado e tabelado, e em seguida essa massa foi passada em peneira ABNT nº 325 (0,044mm) com o objetivo de determinar o teor de resíduo. A Balança determinadora de umidade utilizada foi do tipo Marte – Modelo: ID200, conforme ilustrado na Figura 4.5



Figura 4.5 – Determinação do resíduo de moagem da barbotina
Fonte: Arquivo Pessoal, (2014).

4.2.4.3 Velocidade de Deposição (VD), Tempo de secagem (Ts) e Destacamento

A velocidade de deposição, tempo de secagem e destacamento das barbotinas foram determinados segundo métodos utilizados pela indústria de louça sanitária onde os testes foram realizados.

A velocidade de deposição foi medida em função de um tempo de 2 min. A técnica consiste em verter a suspensão em um molde de gesso e cronometrar o tempo estimado, neste caso 2 min. Após atingir este tempo, o excesso de suspensão é removido do molde (drenagem) e a partir deste momento o tempo de secagem é avaliado até que se perceba uma textura fosca na massa. Então, é feito o desmolde da peça resultante e a espessura da parede é medida sendo diretamente proporcional ao peso (g) da parede formada pela barbotina no molde de gesso, conforme ilustrado na Figura 4.6.



Figura 4.6 – Determinação da velocidade de deposição da barbotina: (a) preenchimento, (b) escorrimento, (c) destacamento, (d) pesagem
 Fonte: Arquivo Pessoal, (2014).

4.2.5 Etapa de Queima

Os corpos de prova foram submetidos ao processo de queima (sinterização), com temperatura máxima de queima de 1200°C em forno túnel industrial (forno contínuo) de uma empresa de louça sanitária e em forno elétrico (forno intermitente), Flyever – Modelo FE50RP, do Laboratório de Processamento de Materiais Cerâmicos do DEMa/CCT/UFCG, em um ciclo de queima compatível com o industrial para a produção de louças sanitárias.

4.2.6 Determinação das propriedades físico-mecânicas

4.2.6.1 Retração Linear após Secagem (RLS) e após Queima (RLQ)

Foram determinadas as dimensões dos corpos de prova após as etapas de conformação, secagem e queima. Para a determinação da retração de secagem e retração de queima, foram utilizadas as equações 2 e 3 respectivamente, seguindo a norma da ABNT/ NBR 15097-1 (2011).

$$\text{RLS (\%)} = [(L_i - L_s) / L_s] \times 100 \quad (2)$$

Onde: L_i = Comprimento inicial do corpo de prova (mm)
 L_s = Comprimento do corpo de prova após secagem (mm)

$$\text{RLQ (\%)} = [(L_s - L_q) / L_s] \times 100 \quad (3)$$

Onde: L_q = Comprimento do corpo de prova após queima (mm)
 L_s = Comprimento do corpo de prova após secagem (mm)

4.2.6.2 Perda ao Fogo (PF)

O ensaio de perda ao fogo foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011). A perda ao fogo refere-se a perda de massa de material com o aumento de temperatura. Basicamente indica o teor de matéria orgânica presente na argila e a decomposição dos carbonatos. Para a determinação da perda ao fogo utiliza-se a seguinte equação 4:

$$\text{PF (\%)} = [(P_s - P_q) / P_s] \times 100 \quad (4)$$

Onde: P_q = peso do corpo de prova após queima (g)
 P_s = peso do corpo de prova após secagem (g)

4.2.6.3 Absorção de Água (AA)

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011). Após a etapa de queima, os corpos de prova foram pesados e em seguida submersos em água, onde permaneceram por após 24 horas e posteriormente foram pesados, sem excesso de água, sendo o percentual de absorção de água determinado pela equação 5:

$$\text{AA (\%)} = [(P_u - P_s) / P_s] \times 100 \quad (5)$$

Onde: P_u = peso do corpo de prova úmido (g)
 P_s = peso do corpo de prova seco (g)

4.2.6.4 Porosidade Aparente (PA)

O ensaio de porosidade aparente foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011).

Para a determinação da porosidade aparente utiliza-se a seguinte equação 6:

$$PA (\%) = [(P_u - P_s) / (P_u - P_i)] \times 100 \quad (6)$$

onde: P_u = peso do corpo de prova úmido (g);
 P_s = peso do corpo de prova seco (g);
 P_i = peso do corpo de prova imerso (g).

4.2.6.5 Tensão de Ruptura a Flexão (TRF)

A análise foi realizada em uma máquina universal de ensaios mecânicos - EMIC -DL-10.000, aplicando-se uma força de 200 Kgf, com taxa de carregamento (Velocidade) de 0,5 mm/min, com uma distância entre os pontos de apoio de 30 mm.

Os valores foram calculados a partir da equação:

$$TRF = (3PL)/(2ah^2) \quad (7)$$

Onde: P = carga atingida no momento de ruptura (N);
 L = distância entre os apoios (mm);
 a = largura do corpo-de-prova;
 h = altura do corpo-de-prova.

4.2.7 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 a 60° e velocidade de varredura de 2°/min.

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi conduzido em equipamento PHILLIPS, modelo XL-30 FEG. Foram avaliadas a superfície de fratura dos corpos-de-prova.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

5.1.1 Difração de raios X

Na Figura 5.1 está apresentada o difratograma de raios X da argila 1 estudada nesta pesquisa.

Analisando o difratograma de raios X da argila 1 (Figura 5.1) observa-se que a amostra apresentou picos característicos dos argilominerais esmectita (E), caulinita (C), quartzo (Q). Este resultado está de acordo com os apresentados por Menezes et al., (2009). Ainda foram detectados picos característicos de pouca intensidade de feldspato potássico (F), identificados pelas distâncias interplanares basais em aproximadamente 15,69; 7,11, 4,41 e 3,56; 4,23 e 3,32; 3,28 e 3,23Å respectivamente. O argilomineral predominante é a caulinita, evidenciado pelos seus picos característicos bastante intensos e de forma bem definida.

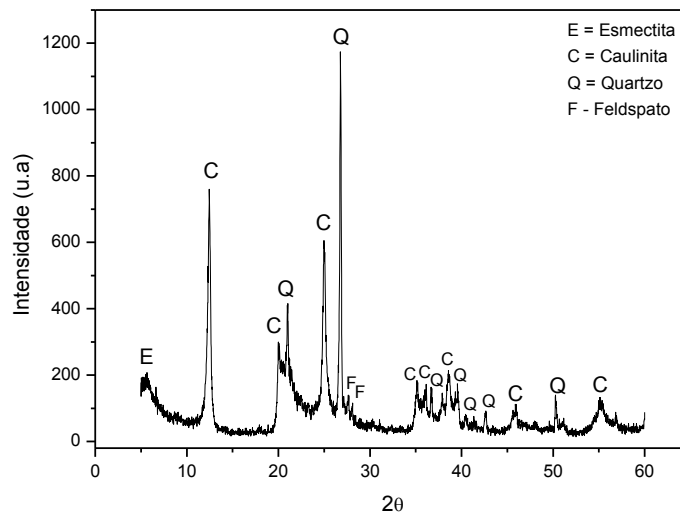


Figura 5.1 - Difratograma de raios X da argila 1

Na Figura 5.2 está apresentada o difratograma de raios X da argila 2 estudada nesta pesquisa.

De acordo com o difratograma da argila 2, apresentado na Figura 5.2, observa-se que a argila estudada apresenta em sua composição, principalmente as fases cristalinas caulinita e quartzo, também verificado por Dantas et al., (2010). Os picos de maior intensidade estão relacionados a caulinita, principal argilomineral constituinte do caulim, com distâncias interplanares de 7,16, 3,57 e 2,33Å. Picos de quartzo são identificados com distância interplanar de 4,35 e 3,34Å, respectivamente. A pequena quantidade de quartzo demonstra que a argila 2 analisada é predominantemente caulínica. Este resultado corrobora com o obtido por Moraes (2003).

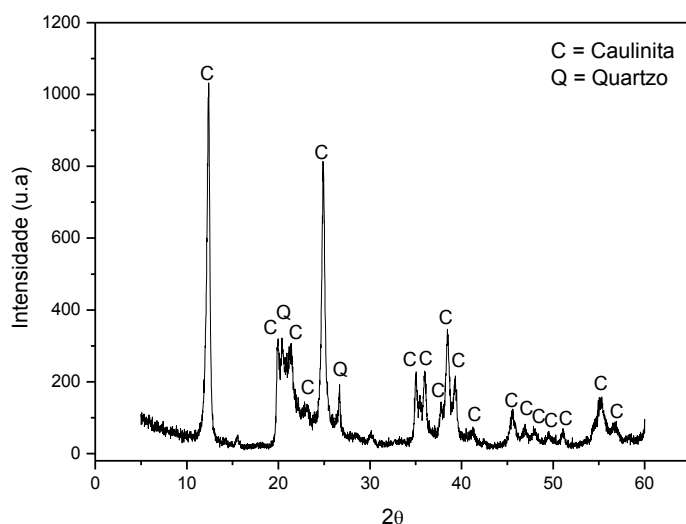


Figura 5.2 - Difratograma de raios X da argila 2

Na Figura 5.3 está apresentada o difratograma de raios X do feldspato estudada nesta pesquisa.

Observando o difratograma do feldspato (Figura 5.3), verifica-se picos predominantemente característicos do feldspato. É possível observar picos de maior intensidade com distância interplanar basal de 3,35 e 3,18 Å, característicos da albita, provavelmente, justificados pela presença de Na₂O na composição química do feldspato. Ainda é possível verificar uma quantidade relativa de quartzo, com um pico intenso característico de distância interplanar

basal de 3,33 Å, como também uma pequena quantidade de mica moscovita, possivelmente devido à presença de K₂O.

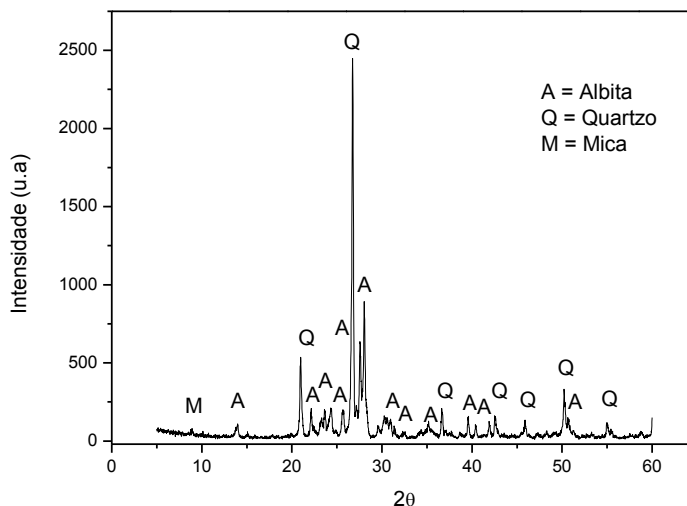


Figura 5.3 - Difratoograma de raios X do feldspato

Na Figura 5.4 está apresentada o difratograma de raios X do quartzo estudada nesta pesquisa.

Analisando o difratograma do quartzo (Figura 5.4), observa-se picos predominantemente intensos de quartzo com distâncias interplanares de 4,24, 3,33 e 1,81Å. Diante deste resultado, pode-se dizer que o quartzo analisado possui um alto grau de pureza, uma vez que não foram identificados picos característicos de outros minerais como indícios de impurezas, também verificado por Pagani et al., (2010).

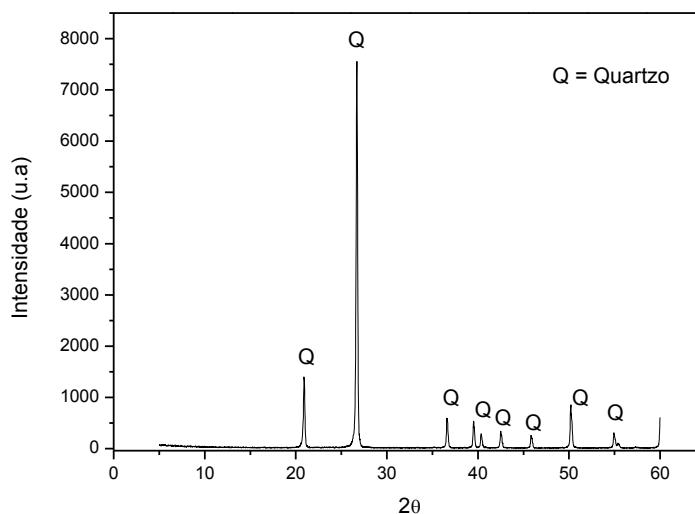


Figura 5.4 - Difratoograma de raios X do quartzo

Na Figura 5.5 está apresentada o difratograma de raios X do resíduo de quartzito estudada nesta pesquisa.

Percebe-se no difratograma do resíduo de quartzito (Figura 5.5) as seguintes fases mineralógica: quartzo, confirmando o elevado teor de sílica (77,11%), com distâncias interplanares basais de 4,26 e 3,34Å e ainda picos de intensidades menores de mica (9,98 Å) e também da microclina (3,24 Å) que é um feldspato alcalino, estes resultados corroboram com os apresentados por Babisk et al., (2012).

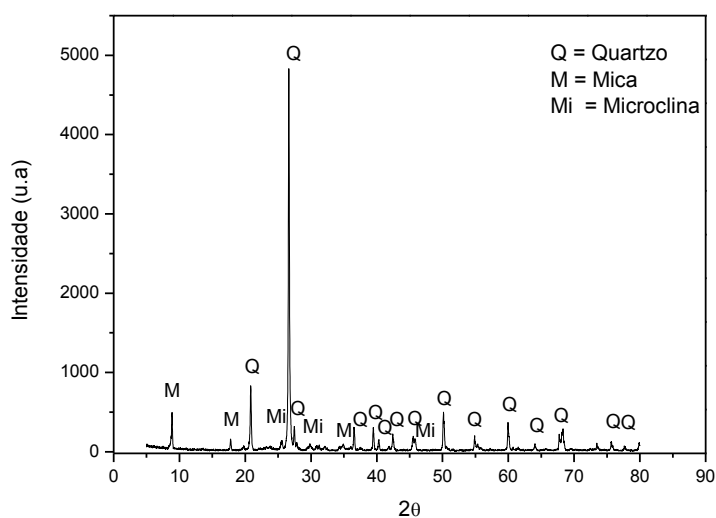


Figura 5.5 - Difratoograma de raios X do resíduo de quartzito

5.1.2 Fluorescência de raios X

A composição química das matérias-primas estudadas: argila 1, argila 2, quartzo, feldspato e do resíduo de quartzito, encontra-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composições químicas das matérias-primas

Amostras	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	TiO₂	CaO	MgO	Na₂O	Outros	PF
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Argila 1	47,07	31,47	3,02	0,68	0,95	0,05	0,89	nd	0,21	15,66
Argila 2	41,90	34,96	2,15	0,17	0,46	0,91	0,73	nd	0,46	18,26
Feldspato	70,38	17,25	0,59	5,53	0,06	0,75	0,43	2,78	0,30	1,93
Quartzo	93,66	4,92	0,20	nd	0,19	nd	nd	nd	0,42	0,61
RQ	77,11	11,24	1,40	5,04	0,11	0,89	0,85	nd	0,52	2,84

RQ - Resíduo de Quartzito; PF-Perda ao Fogo; nd – não determinado

Através dos resultados (Tabela 5.1) foi possível observar que as argilas 1 e 2 apresentaram percentuais de 47,07%(Argila 1) e 41,90%(Argila 2) de óxido de silício (SiO₂). A sílica presente nas argilas é oriunda provavelmente dos argilominerais caulinita e illita, como também do quartzo livre presente nas amostras. Os teores de 31,47% e 34,96% para o óxido de alumínio (Al₂O₃) podem está relacionados provavelmente à presença da camada octaédrica do argilomineral esmectita e caulinita . A elevada perda ao fogo (15,66 e 18,26%) está associada, sobretudo, à presença da caulinita, conforme visto nas Figuras 5.1 e 5.2 e também reportado por Queiroz et al., (2010). Quanto ao óxido de ferro (Fe₂O₃) os percentuais foram de 3,02% e 2,15% e segundo babisk et al., (2012) teores abaixo de 3% são indicados para a fabricação de produtos de coloração clara. Os percentuais de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) podem estar associados à presença de esmectita.

A composição do quartzo indicou um teor de 93,66%, de SiO₂, sendo este valor próximo ao característico deste material, pois este possui um teor entre 98,70 e 99,50% de SiO₂ (SOARES et al., 2012).

Para o feldspato foram encontrados os percentuais de 70,38% de SiO₂, 17,25% de Al₂O₃%, 5,53% de K₂O e 2,78% de Na₂O, sendo identificado como albita (NaAlSi₃O₈), pertencente à família dos feldspatos Plagioclásios. O teor de

K_2O é um pouco mais elevado do que o de Na_2O , no entanto, como observado nas análises mineralógicas, a albita predominou sobre o microclínio. Os óxidos de sódio (Na_2O) e cálcio (CaO), são provavelmente oriundos dos minerais acessórios calcita e feldspato.

A análise química do resíduo de quartzito revela a sílica (SiO_2) como componente majoritário, com 77,11% demonstrando um caráter essencialmente quartzoso da amostra, segundo os resultados obtidos na composição mineralógica. Em seguida os óxidos Al_2O_3 e K_2O com teores de 11,24% e 5,04% respectivamente. A presença desses óxidos no resíduo, são oriundos provavelmente do feldspato e da mica, corroborando com os resultados apresentados por Babisk et al., (2012) e Junior et al., (2007).

As quantidades relativas de óxido de potássio (K_2O) encontrado nas amostras do resíduo e do feldspato é oriundo da estrutura do feldspato potássico detrítico (microclínio) e também dos neoformados (albita), respectivamente, como também verificado por Júnior et al., (2013). Este elemento alcalino atua como eutético durante a queima, reduzindo assim a temperatura de maturação das argilas.

Comparando-se a composição do quartzito e do feldspato com a do resíduo de quartzito, foi possível observar que o resíduo apresenta uma composição química que possui óxidos presentes nestes dois minerais.

5.1.3 Análise Granulométrica

Nas Figuras de 5.6 a 5.10 estão contidas as curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas convencionais e do resíduo de quartzito.

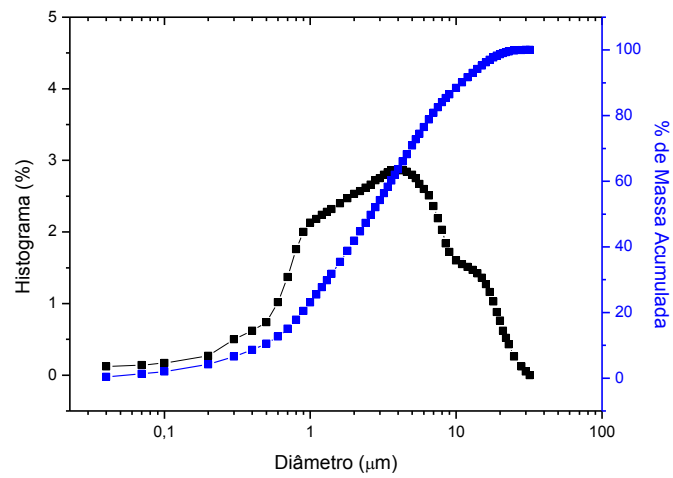


Figura 5.6 - Distribuição granulométrica da argila 1

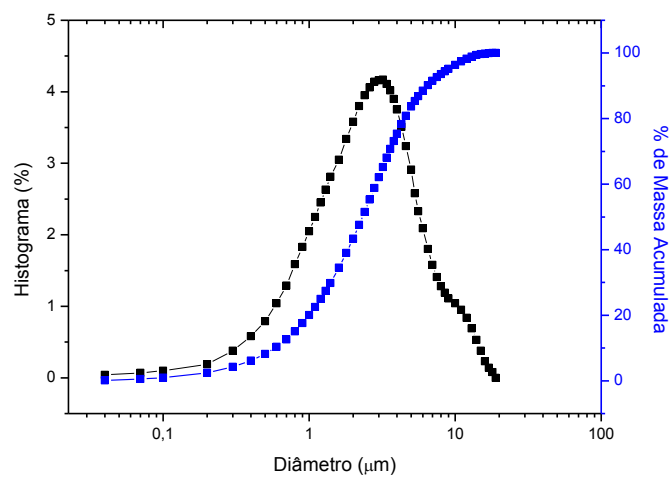


Figura 5.7 – Distribuição granulométrica da argila 2

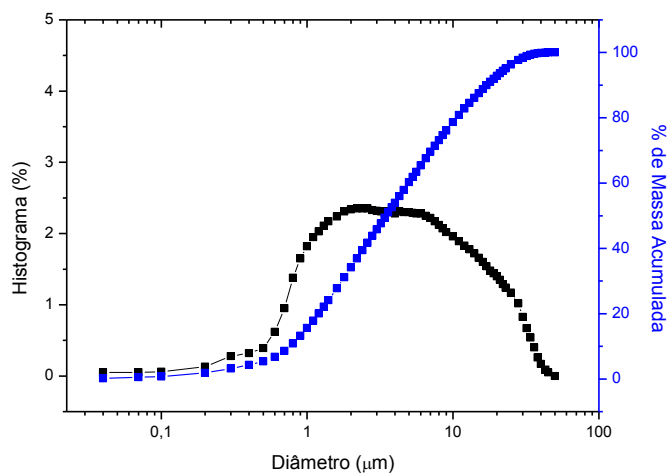


Figura 5.8 - Distribuição granulométrica do feldspato

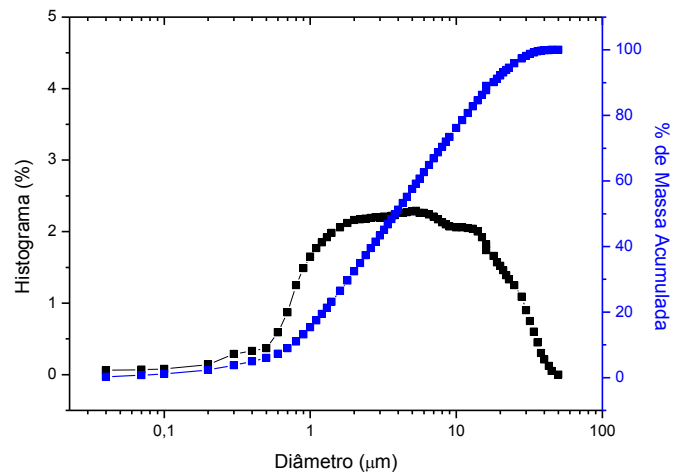


Figura 5.9 - Distribuição granulométrica do quartzo

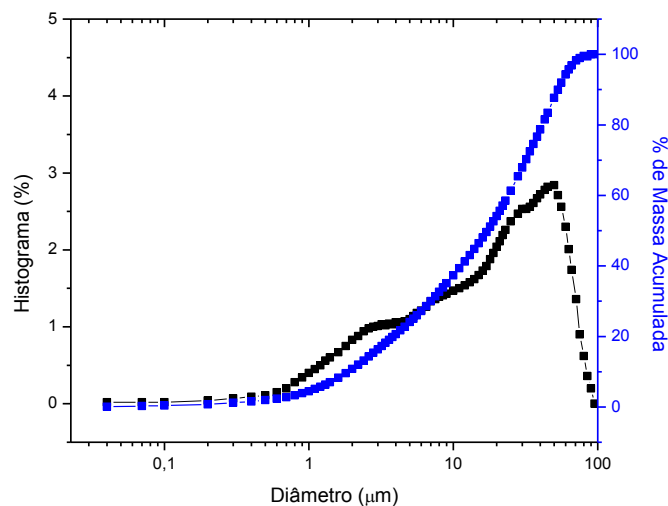


Figura 5.10 – Distribuição granulométrica do resíduo de quartzito

Analisando as curvas das Figuras de 5.6 a 5.10, pode-se observar que todas as amostras apresentaram curva de distribuição com aspecto multimodal. A argila 2 aparentemente apresenta uma distribuição mais uniforme e o resíduo uma distribuição mais grosseira e mais larga.

As principais características granulométricas das matérias-primas, como tamanho médio de partículas e a fração volumétrica das amostras para o diâmetros abaixo de $2,0\mu\text{m}$, entre $2,0\mu\text{m} < D < 20,0\mu\text{m}$ e acima de $20,0\mu\text{m}$ estão apresentadas nas Tabela 5.2 e 5.3.

Tabela 5.2 - Tamanhos de partículas das matérias-primas

Matérias-primas	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_M (μm)
Argila 1	0,47	2,62	10,92	4,29
Argila 2	0,58	2,32	6,45	3,06
Feldspato	0,76	3,48	17,03	6,43
Quartzo	0,75	3,82	17,86	6,85
RQ	1,87	17,26	53,07	22,77
RQ*	0,79	4,44	17,51	6,95

RQ* - resíduo de quartzito após etapa de moagem

D₁₀ é o diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele;

D₅₀ é o diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele;

D₉₀ é o diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele;

D_M é o diâmetro médio das partículas.

Tabela 5.3 - Composição granulométrica das matérias-primas

Matérias-primas	(D<2μm) (%)	(2μm<D<20μm) (%)	(D>20μm) (%)
Argila 1	41,87	56,84	1,29
Argila 2	43,38	56,62	0
Feldspato	34,18	56,67	7,15
Quartzo	32,41	59,76	7,83
RQ	10,79	43,36	45,85
RQ*	29,02	64,13	6,85

Através dos dados contidos na Tabela 5.2, pode-se verificar que todos os valores de D₅₀ diferem dos valores de D_M, o que implica dizer que todas as matérias-primas analisadas apresentam uma distribuição de valores não simétrica. Em termos de tamanho médio de partícula (D₅₀), as argilas apresentaram partículas mais fina. Este resultado levanta boas perspectivas para a plasticidade adequada para as operações de processamento (JUNKES et al., 2012). Observa-se também na Tabela 5.3 que as mesmas apresentaram maior percentual de massa acumulada para o diâmetro abaixo de <2 μm , evidenciando elevado teor de fração argila.

Em relação às características granulométricas, para todas as faixas apresentadas, do quartzo e do feldspato foi possível observar semelhança com relação aos diâmetros assim como para a massa acumulada. Com valores de diâmetro médio de partículas ($\sim 6,5\mu\text{m}$) e $D > 20\mu\text{m}$ ($\sim 7,5\%$) adequados para materiais que fazem parte da composição da massa. Estudos realizados por Bernasconi et al., (2011) e Bernasconi et al., (2014) determinaram que o menor tamanho de partícula do quartzo e do feldspato aumentaram a taxa de transformação de fase e a reatividade do deslizamento, incentivando dissolução do quartzo e formação de fase vítrea nas fases cristalinas, como também, ao reduzir-se o tamanho das partículas do feldspato, a absorção de água diminuiu drasticamente, promovendo uma maior densificação.

Para o resíduo verificou-se que este apresentou diâmetro de $22,77\mu\text{m}$, muito maior do que os materiais não-plásticos, assim como um alto teor de massa acumulada para a faixa de diâmetro acima de $20\mu\text{m}$. Segundo Queiroz et al., (2010), a predominância de uma granulometria mais grosseira é extremamente problemática na etapa de queima devido ao risco de aparecimento de trincas de resfriamento causadas pela transformação alotrópica do quartzo a $573\text{ }^\circ\text{C}$, que é acompanhada de redução de volume. Então na tentativa de evitar este problema, o resíduo antes de ser utilizado na massa cerâmica, foi submetido a uma etapa de moagem em moinho de bolas, alcançando-se diâmetro médio na faixa de $6,95\mu\text{m}$.

5.1.4 Análise Térmica (TG e DTA)

Na Figura 5.11 estão esboçadas as curvas de análise termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTA) da argila 1 estudada neste trabalho.

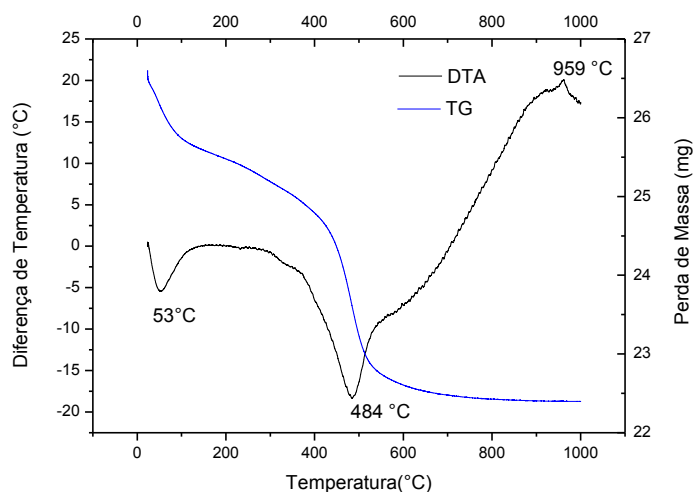


Figura 5.11 - TG/DTA da argila 1

Foi possível observar, por meio da curva TG, a ocorrência de duas etapas de decomposição térmica. Verifica-se que a primeira etapa de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 25°C e 258°C (5,36%) e refere-se à perda de água livre, adsorvida e coordenada; enquanto que a segunda etapa aconteceu na faixa entre 332°C e 692°C (9,4%), correspondente a desidroxilação dos argilominerais. A perda de massa total apresentada foi de 15,66%. Por meio da curva termodiferencial, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico com máximo em 53°C, característico da presença de água livre e adsorvida; um pico endotérmico com máximo em 484 °C referente, provavelmente a desidroxilação dos argilominerais presentes na amostra e um pico exotérmico com máximo em 959 °C, referente provavelmente a nucleação de mulita, corroborando também em estudos realizados por Menezes et al. (2009).

Na Figura 5.12 estão representadas as curvas termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTA) da argila 2 estudada neste trabalho.

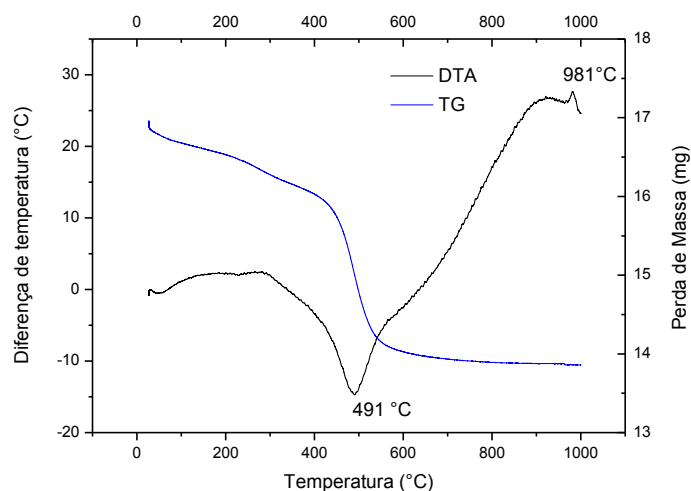


Figura 5.12 - TG/DTA da argila 2

Através da curva TG pode-se observar duas etapas de decomposição térmica. A perda de massa na faixa de temperatura entre 28°C e 310 °C refere-se à perda de água livre, adsorvida e coordenada; no intervalo de temperatura de 329°C e 710 °C, refere-se provavelmente a perda de hidroxila da caulinita. A perda de massa total apresentada foi de 18,27%. A curva de DTA da argila 2, apresenta um pico endotérmico com máximo em 491 °C referente a perda de hidroxila e um pico exotérmico com máximo em 981 °C, possivelmente relacionado a nucleação de mulita.

A presença da caulinita na constituição das argilas 1 e 2, como ficou evidenciado nos difratogramas de raios-X (Figuras 5.1 e 5.2), justificam os picos observados de nucleação de mulita, como mencionado por Menezes et al. (2009).

As Figuras de 5.13 a 5.15 representam as curvas termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTA) do feldspato, quartzo e resíduo (RQ), estudado neste trabalho.

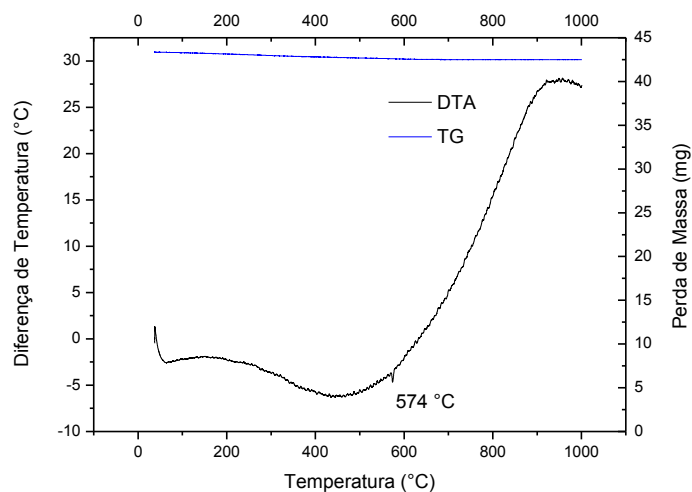


Figura 5.13 - TG/DTA do feldspato

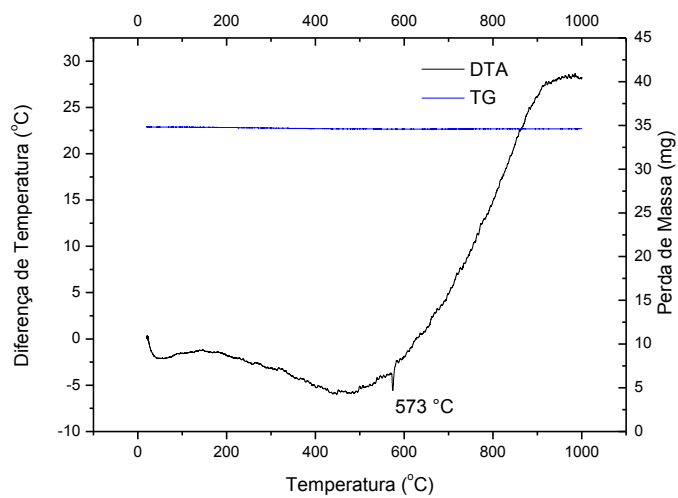


Figura 5.14 - TG/DTA do quartzo

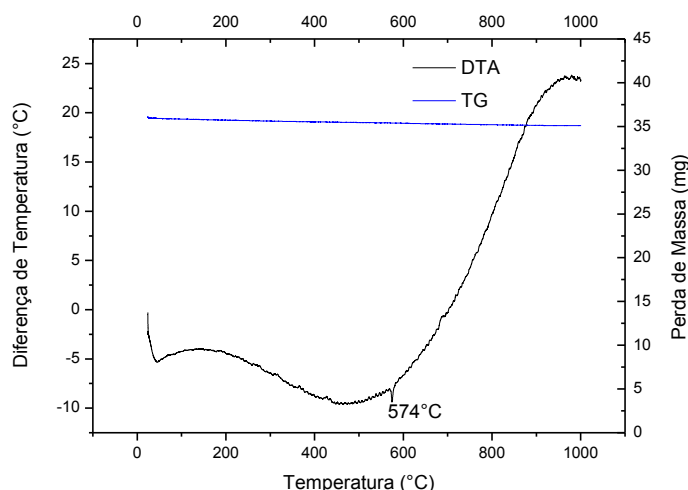


Figura 5.15 - TG/DTA do resíduo de quartzito

É possível verificar nas curvas TG, do quartzo, feldspato e do resíduo de quartzito (RQ) que a perda de massa foi desprezível. Este resultado está de acordo com a análise química apresentada na Tabela 5.1, em que se pode verificar valores irrelevantes de perda ao fogo para o feldspato, quartzo e para o RQ, indicando assim a ausência de carbonatos, sulfatos, matéria orgânica e argilominerais.

Para as curvas DTA do feldspato, quartzo e RQ, observam-se picos endotérmicos a 573°C e 574 °C, devido à transformação polimórfica do quartzo α (alfa) em quartzo β (beta) (SANTOS, 1992).

5.2 Caracterização das Barbotinas

5.2.1 Fluorescência de raios X

Na Tabela 5.4 encontram-se os resultados da análise química das barbotinas cerâmicas estudadas.

Tabela 5.4 – Composição química das barbotinas (%)

Barbotinas	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	TiO₂	CaO	MgO	Na₂O	Outros
BP	62,88	28,29	1,84	3,73	0,35	0,27	0,61	1,60	0,43
B2	61,38	30,06	1,78	3,45	0,35	0,24	0,85	1,46	0,43
B4	61,34	30,05	1,86	3,39	0,32	0,25	0,74	1,64	0,41
B6	61,91	29,81	1,79	3,39	0,35	0,21	0,70	1,49	0,35

BP – Barbotina Padrão; B2 – Barbotina com 2% de resíduo; B4 – Barbotina com 4% de resíduo; B6 – Barbotina com 6% de resíduo

Analisando as composições contidas na Tabela 5.4, pode-se observar que os percentuais de óxido que compõem as barbotinas cerâmicas estudadas, variaram muito pouco, quando comparados entre si, o que provavelmente está relacionado aos baixos percentuais de resíduo (2, 4 e 6%) que substituíram parcialmente o quartzo e o feldspato.

O resultado de análise química mostrado na Tabela 5.4 indica um elevado teor de SiO₂ e Al₂O₃, com variações de 61,34 a 62,88% e 28,29 a 30,06% respectivamente, como principais componentes encontrados nas massas cerâmicas, seguida de quantidades significativas de óxidos fundentes (MgO + K₂O + CaO + Na₂O em torno de 6,5% para todas as massas), como também verificado por Marinoni et al., (2013). Sendo estes óxidos significativos, pois irão favorecer o processo de difusão, a formação da fase líquida e densificação do material.

De acordo com Queiroz et al., (2010), o percentual de alumina (28,29 a 30,06%) é considerado elevado e típico de argilas caulínicas e também é um indicativo de um significativo percentual de mineral argiloso, conforme indicado nas Figuras 5.1 a 5.5. Observa-se que a relação alumina/sílica para a amostra BP é de 0,45, enquanto para as barbotinas contendo resíduo é de 0,49 para as amostras B2 e B4 e 0,48 para a mostra B6, o que pode favorecer no processo de cristalização da mulita. Segundo Zanata e Nandi, (2014), a alumina (Al₂O₃) presente no material atua como refratário e estabilizante, aumentando a viscosidade do fundido e diminuindo o coeficiente de expansão térmica linear do material. A SiO₂ é um formador de fase vítrea que contribui para o aumento da resistência química, da dureza e a diminuição do coeficiente de expansão térmica linear.

Observou-se, também, na Tabela 5.4 a presença de óxido de ferro (Fe_2O_3) em aproximadamente 2%, sendo considerado tolerante, pois teores abaixo de 3% são indicados para a fabricação de produtos de coloração clara (BABISK et al., 2012).

5.2.2 Análise Granulométrica das Massas

A Figura 5.16 representa as curvas granulométricas das quatro massas formuladas.

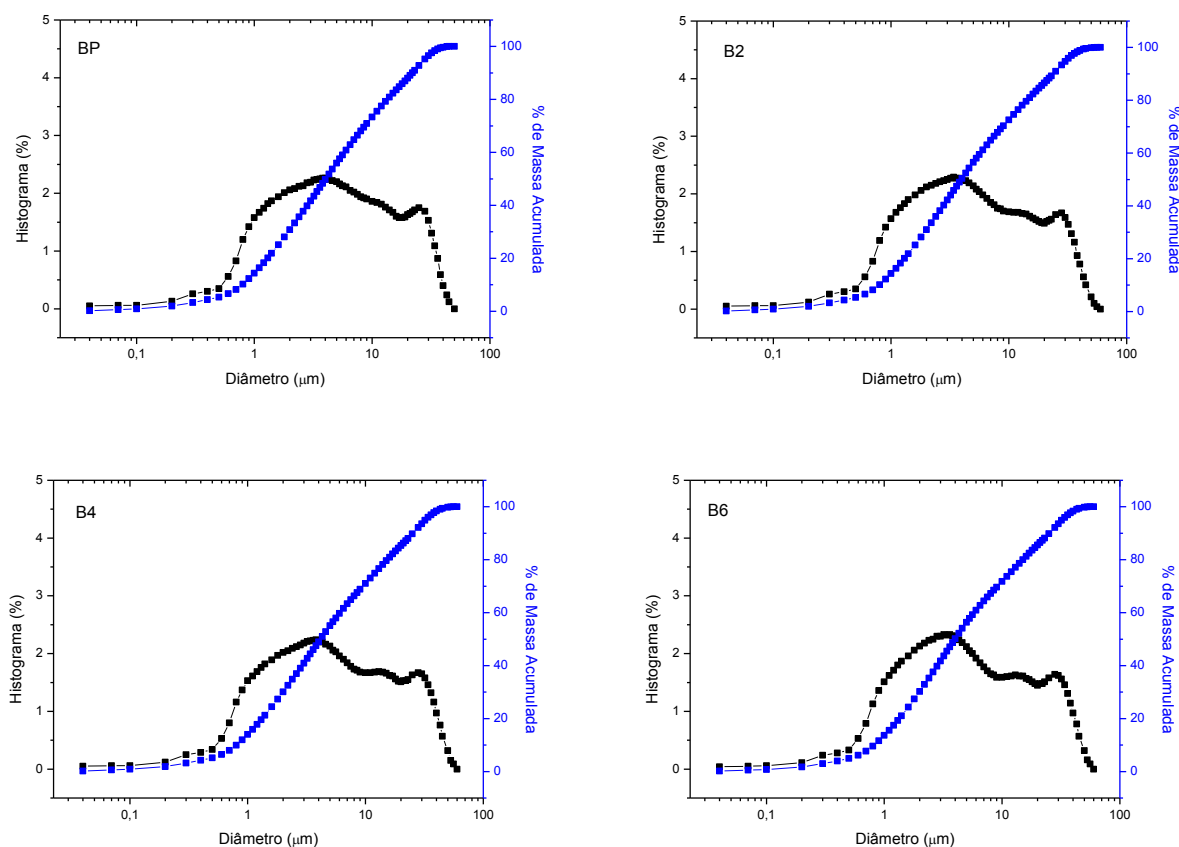


Figura 5.16: Distribuição do tamanho de partículas das barbotinas

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram curva de distribuição com aspecto multimodal, tamanhos de partículas heterogêneos e maior fração acumulada para a faixa acima de 2 μm . A massa sem resíduo apresenta maior fração acumulada para a faixa de 2 a 5 μm , enquanto as

massas contendo resíduo apresentaram discreta acumulação para a faixa de 8 a 20 μm .

As Tabelas 5.5 e 5.6 contêm as principais informações obtidas das curvas granulométricas mencionadas anteriormente.

Tabela 5.5 - Tamanhos de partículas das massas cerâmicas

Massas cerâmicas	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_M (μm)
BP	0,79	4,04	21,96	7,78
B2	0,79	3,94	23,85	8,25
B4	0,80	4,15	25,27	8,73
B6	0,82	3,98	25,19	8,61

D₁₀ é o diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele;
D₅₀ é o diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele;
D₉₀ é o diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele;
D_M é o diâmetro médio das partículas.

Tabela 5.6 - Composição granulométrica das massas cerâmicas

Massas cerâmicas	(D<2μm) (%)	(2μm<D<20μm) (%)	(D>20μm) (%)
BP	30,81	57,24	11,95
B2	31,03	55,52	13,45
B4	30,08	55,26	14,66
B6	30,24	55,30	14,46

Observando-se os dados contidos nas Tabelas 5.5 e 5.6, as massas cerâmicas apresentaram características de distribuição granulométrica similares, uma vez que as condições de moagem como quantidade e distribuição de diâmetro de bolas, entre outras variáveis que foram mantidas inalteradas, variando-se apenas o tempo de moagem até atingir-se o resíduo de moagem padrão de fábrica. Observa-se um leve aumento do diâmetro médio das partículas e fração acumulada de partículas com D>20 μm para todas as massas contendo resíduo, como verificado na Figura 5.16, podendo estar relacionado ao fato deste apresentar maior percentual de massa

acumulada para diâmetros acima de 2 μ m, evidenciando elevado teor de fração não-argila, conforme verificado nas Tabelas 5.2 e 5.3.

Como pode ser observado na Tabela 5.5, para todas as massas, 50% das partículas estão abaixo de, aproximadamente, 4 μ m. De acordo com Darolt (2011), quanto mais estreita a distribuição e quanto menor o tamanho das partículas maior será sua reatividade durante a sinterização, em função da maior área superficial, de modo que, uma boa reatividade entre as partículas irá favorecer as reações físico-químicas em alta temperatura para formação de novas fases cerâmicas e densificação do corpo cerâmico.

5.3 Estudo reológico das barbotinas formuladas

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados referentes à caracterização das barbotinas.

Tabela 5.7: Propriedades das barbotinas

Propriedades	BP	B2	B4	B6
Densidade da barbotina (g/mL)	1,733	1,772	1,762	1,766
Resíduo de moagem #325 (g)	9,18	9,90	7,28	8,00
Velocidade de Deposição-VD (g/min)	37,05	29,91	34,79	29,30
Tempo de Secagem da VD (s)	~ 87	~ 78	~ 91	~ 65
Prova de Destacamento	Ótimo	Ótimo	Ótimo	Ótimo

Analisando a Tabela 5.7, observa-se que as barbotinas contendo resíduo apresentaram características reológicas que se aproximam da barbotina padrão, de modo que a presença deste não teve influência significativa na reologia das massas.

Pode-se observar que as barbotinas B2, B4 e B6 apresentaram características de densidade dentro dos valores padrões, recomendados para barbotina utilizada industrialmente em louças sanitárias. Em relação as barbotinas estudadas nesta pesquisa observou-se valores máximos de 1,762 a 1,772 g/mL, sendo superior ao padrão que é 1,733 g/mL, provavelmente, favorecidos por um maior empacotamento das partículas, já que as barbotinas

contendo resíduo apresentaram uma diminuição na fração acumulada de partículas com diâmetros compreendidos entre $2\mu\text{m} < D < 20\mu\text{m}$. De acordo com Carús et al., (2014) a redução granulométrica, alcançada por um maior tempo de moagem, produz uma maior quantidade de íons lixiviáveis e ao mesmo tempo, aumenta a área superficial das partículas, aumentando, igualmente, a área reativa com os íons em suspensão. Isto deixa a previsão do comportamento reológico bastante complexo. Por outro lado, o aumento do tempo de moagem significa também um maior tempo de mistura e homogeneização entre os materiais e, ao mesmo tempo, maior interação com a água.

Como resultado da determinação do resíduo de moagem, percebe-se que houve uma oscilação, provavelmente, relacionado a variação no tempo de moagem, uma vez que o resíduo foi verificado na tentativa de reproduzir o grau de cominuição da massa utilizada na indústria (6,5 a 7,5g de resíduo em peneira ASTM #325), ou que se aproximasse do resíduo obtido pela BP. Observa-se que a barbotina contendo 4% de resíduo (B4) apresentou um menor teor de resíduo, certamente, devido a um maior tempo de moagem, uma vez que a moagem é mais eficiente (ALVES et al., 2012; CORDIOLI et al., 2013).

Os dados registrados na Tabela 5.7 mostram que as barbotinas contendo resíduo apresentaram uma diminuição nos valores obtidos da velocidade de deposição (VD), possivelmente favorecidos, também, por um maior empacotamento das partículas, visto que as barbotinas contendo resíduo apresentaram uma diminuição na fração acumulada de partículas com diâmetros compreendidos entre $2\mu\text{m} < D < 20\mu\text{m}$, como citado anteriormente.

Quanto ao tempo de secagem, todas as barbotinas formuladas com resíduo apresentaram valores próximos ao valor alcançado pela barbotina padrão, como também, fácil desmoldagem.

5.4 Propriedades físico-mecânicos dos corpos de prova

A Tabela 5.8 apresenta as características físico-mecânicas dos corpos de prova sinterizados em forno contínuo.

Tabela 5.8: Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova sinterizados à 1200°C em forno contínuo

Propriedades	BP ± σ	B2 ± σ	B4 ± σ	B6 ± σ
Retração linear de secagem (%)	3,05 ± 0,23	1,10 ± 0,14	1,53 ± 0,66	1,98 ± 0,36
Retração linear de queima (%)	6,79 ± 0,14	8,74 ± 0,44	8,98 ± 0,36	8,25 ± 0,39
Perda ao Fogo (%)	6,17 ± 0,21	5,96 ± 0,27	6,32 ± 0,15	5,99 ± 0,32
Porosidade Aparente (%)	0,26 ± 0,19	0,23 ± 0,06	0,24 ± 0,17	0,18 ± 0,12
Absorção de água (%)	0,12 ± 0,08	0,10 ± 0,0	0,10 ± 0,07	0,08 ± 0,04
Módulo de ruptura após queima (MPa)	31,80 ± 3,30	39,12 ± 1,23	37,81 ± 5,12	39,25 ± 2,90

σ (Desvio Padrão)

Conforme consta na Tabela 5.8 houve uma diminuição significativa da retração de secagem nos corpos de prova contendo resíduo, no entanto, quando o teor de resíduo aumentou a retração linear também aumenta, porém ainda continua abaixo do observado para o corpo de prova obtido com a massa padrão. O resíduo incorporado à massa cerâmica é composto principalmente por quartzo, na forma de sílica, cerca de 77%, provavelmente proporcionou um melhor empacotamento das partículas, corroborando com os resultados da literatura (QUEIROZ et al., 2010; TUNÇEL et al. 2012; WEIZENMANN et al., 2013). Para o processo de produção industrial, quanto menor a retração linear, menores os riscos de ocorrerem trincas durante a secagem e queima. Na Tabela 5.8, verifica-se um pequeno aumento da retração após queima dos corpos de prova contendo resíduo, provavelmente, o melhor empacotamento também favoreceu a maior difusão atômica durante o aquecimento.

As composições com e sem resíduo apresentaram valores de perda ao fogo, porosidade aparente e absorção de água, muito semelhantes.

A perda ao fogo apresentada pelas amostras pode ser explicada pela perda de água associada a estrutura dos argilominerais e matéria orgânica eliminada durante o processo de queima. Os argilominerais quando aquecidos até 150 °C, perdem água dos poros e a água adsorvida, e entre 400 °C e 900

°C ocorre a expulsão da água ligada estruturalmente sob forma de grupos OH- (ZACCARON et al., 2014).

A absorção de água está diretamente associada à quantidade de poros da peça. A capacidade de absorção depende do tamanho dos poros, das interligações e proporções entre eles, ou seja, quanto mais porosa é a peça, maior a absorção de água (WEIZENMANN et al., 2013). Na Tabela 5.8, observa-se que as amostras contendo resíduo apresentaram uma leve diminuição na porosidade aparente e absorção de água, no entanto com oscilações dentro de um desvio padrão do seu valor médio, de modo a permanecerem praticamente constante. Provavelmente devido a uma maior densificação das peças, produzida pela fase líquida que promove o preenchimento dos poros. Importante ressaltar que os valores apresentados pelas amostras se mantiveram dentro da faixa aceitável para a comercialização de grés cerâmicos, segundo a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011) que estabelece o valor máximo da absorção de água de até 0,75%.

Verifica-se que houve uma melhoria significativa no módulo de ruptura dos corpos de prova contendo resíduo, provavelmente, a composição química e a distribuição granulométrica favoreceram a cinética das reações, proporcionaram à formação de um maior teor de fase líquida, conduzindo a uma redução da porosidade e um conseqüente aumento da resistência mecânica (BERNASCONI et al., 2014). Segundo He et al., (2012) a fase vítrea preenche os interstícios da peça, portanto, aumenta a densidade e retração durante a sinterização e diminuindo a porosidade. Conseqüentemente, aumenta a resistência mecânica, pois poros são defeitos volumétricos concentradores de tensão.

A Tabela 5.9 apresenta as características físico-mecânicas dos corpos-de-prova sinterizados em forno intermitente.

Tabela 5.9: Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova sinterizados a 1200°C em forno intermitente

Propriedades	BP* $\pm \sigma$	B2 $\pm \sigma$	B4 $\pm \sigma$	B6 $\pm \sigma$
Retração linear de secagem (%)	2,66 \pm 0,22	0,57 \pm 0,18	0,33 \pm 0,22	0,53 \pm 0,07
Retração linear de queima (%)	8,15 \pm 0,38	8,65 \pm 0,76	9,07 \pm 0,29	8,17 \pm 0,03
Perda ao Fogo (%)	6,92 \pm 1,33	5,50 \pm 0,79	6,16 \pm 0,12	5,97 \pm 0,02
Porosidade Aparente (%)	0,32 \pm 0,14	0,39 \pm 0,15	0,54 \pm 0,16	0,46 \pm 0,24
Absorção de água (%)	0,13 \pm 0,06	0,16 \pm 0,07	0,23 \pm 0,05	0,19 \pm 0,10
Módulo de ruptura após queima (MPa)	33,32 \pm 2,54	32,78 \pm 3,14	30,33 \pm 9,76	31,23 \pm 3,89

σ (Desvio Padrão)

Os resultados observados para os corpos de prova obtidos com as barbotinas com e sem resíduo foram de acordo com os apresentados na Tabela 5.8, portanto, as mesmas explicações são válidas para a Tabela 5.9. No entanto, comparando os resultados da resistência mecânica dos corpos de prova submetidos a queima em fornos contínuo e intermitente, observa-se uma redução significativa desta propriedade. Provavelmente, no forno contínuo houve um maior controle durante o processo de resfriamento, principalmente na faixa onde ocorre a transformação alotrópica do quartzo, a qual gera trincas em função da variação volumétrica, trincas também são defeitos volumétricos concentradores de tensões, reduzem a resistência mecânica dos materiais cerâmicos. De um modo geral, a resistência mecânica é limitada pela presença de poros, trincas devido a presença de partículas grandes de quartzo e/ou feldspato, ou expansão da porosidade fechada (BERNASCONI et al., 2011; MARINONI et al., 2013; BERNASCONI et al., 2014).

Analisando-se os resultados obtidos das propriedades físico-mecânicas, contidos nas Tabelas 5.8 e 5.9, pode-se constatar que os mesmos apresentaram-se dentro da norma recomendada para produção de louça sanitária ABNT/NBR 15097-1 (2011).

5.5 Caracterização mineralógica e morfológica dos corpos de prova

5.5.1 Difração de raios X

Na Figura 5.17 estão apresentados os difratogramas dos corpos-de-prova, das barbotinas BP, B2, B4 e B6, obtidos na temperatura de queima de 1200 °C em forno contínuo.

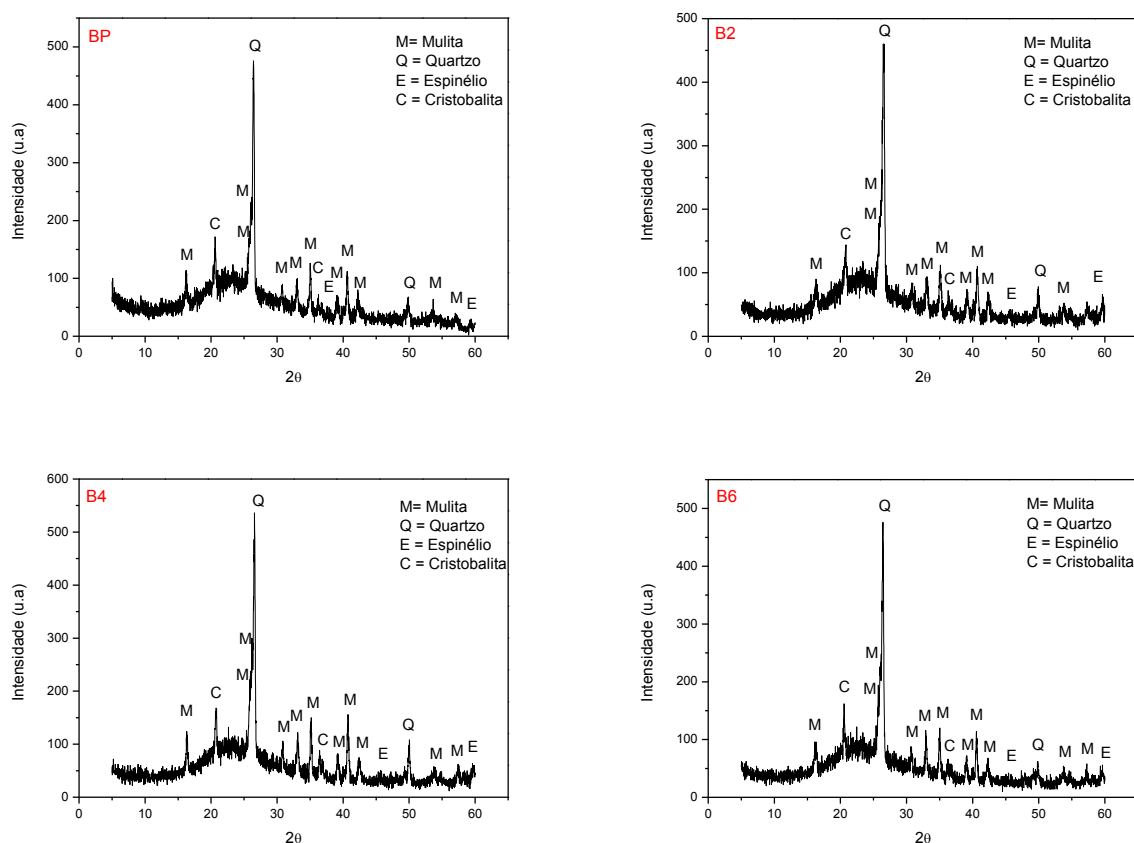


Figura 5.17: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em forno contínuo

Analisando-se os difratogramas de raios X, observa-se que as fases presentes para todas as amostras são: mulita, quartzo, espinélio e cristobalita. Também observa-se a presença, de uma banda em 2θ variando de 15 a 30°, caracterizando a presença de fase amorfa, comportamento também observado em trabalho realizado por Marinoni et al., (2011), que estudaram a influência de óxidos fundentes sobre a cinética de cristalização da mulita em uma massa utilizada na produção de louça sanitária. Segundo McConville e Lee (2005), isto está relacionado com a formação de uma grande quantidade de fase

líquida formada a partir do aquecimento de argilominerais, devido a destruição da estrutura das fases dos argilominerais.

Segundo Lee et al., (2008), a fase do tipo espinélio cristaliza a partir de 850 °C e funde entre 1100 e 1300 °C. Um líquido rico em sílica é formado, começando em cerca de 800-850 °C, a partir de tetraedros de sílica da estrutura original da argila e qualquer álcalis presente, e cristobalita cristaliza acima de 1000 °C. A Cristalização da mulita começa em 1050 °C.

Nota-se que, aparentemente, a mulita se apresenta como fase majoritária para todas as amostras. A mulita é uma fase cristalina alumino-silicosa que possui propriedades de interesse para a indústria cerâmica em especial para aplicações a altas temperaturas, por apresentar excelentes propriedades tais como: elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010). Ainda de acordo com estes autores, a temperaturas mais baixas por volta de 1000 °C a mulita derivada de argilominerais apresenta composição mais rica em alumina, com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (mulita 2:1) sendo denominada mulita primária. Segundo Carbajal et al., (2007), a mulita é responsável pela resistência de cerâmicas a base de argila, quando submetidas a elevadas temperaturas.

Segundo Mcconville e Lee (2005), depois que a estrutura da argila é destruída, a fase líquida rica em sílica separa-se da camada octaédrica rica em alumina, a qual, então, se rearranja formando a fase espinélio.

De acordo com Pagliari et al., (2013) a Cristobalita é um polimorfo de sílica comum em cerâmica, uma vez que pode cristalizar em sistemas ricos em SiO_2 durante os processos de alta temperatura. Sua ocorrência em corpos cerâmicos tradicionais finais afeta notavelmente a sua expansão térmica, desempenhando assim um papel importante na retração após resfriamento.

A Tabela 5.10 apresenta os percentuais de fases das amostras BP, B2, B4 e B6 obtidos pelos difratogramas de raios X da Figura 5.17 após sinterização na temperatura de queima de 1200 °C em forno contínuo.

Tabela 5.10: Percentuais de fases dos corpos de prova das barbotinas após sinterização em forno contínuo a 1200°C

Amostras	%				
	Mulita	Quartzo	Espinélio	Cristobalita	Cristalinidade
BP	47,25	5,77	2,28	0,65	55,95
B2	22,50	16,76	1,05	8,41	48,72
B4	30,84	17,23	1,83	0,27	50,17
B6	49,52	5,53	2,27	0,83	58,15

Analisando a Tabela 5.10 observa-se que as amostras BP e B6 têm como fase majoritária a mulita, enquanto que na B2 e B4 foram a mulita e quartzo, com picos que se apresentaram de forma bem definida e de maior intensidade, como verificado na Figura 5.17. Observa-se uma maior quantidade de cristobalita (8,41%) presente na amostra B2. De acordo com McConville e Lee (2005), a cristalização da cristobalita se dá a partir da sílica amorfa resultante da decomposição de argilominerais.

Percebe-se uma redução na cristalinidade das amostras B2 e B4 o que pode está relacionado com uma maior quantidade da fase vítrea, caracterizada pela banda observada nos difratogramas das mesmas (Figura 5.17).

Na Figura 5.18 estão apresentados os difratogramas dos corpos de prova, das barbotinas BP, B2, B4 e B6, obtidos na temperatura de queima de 1200 °C em forno intermitente.

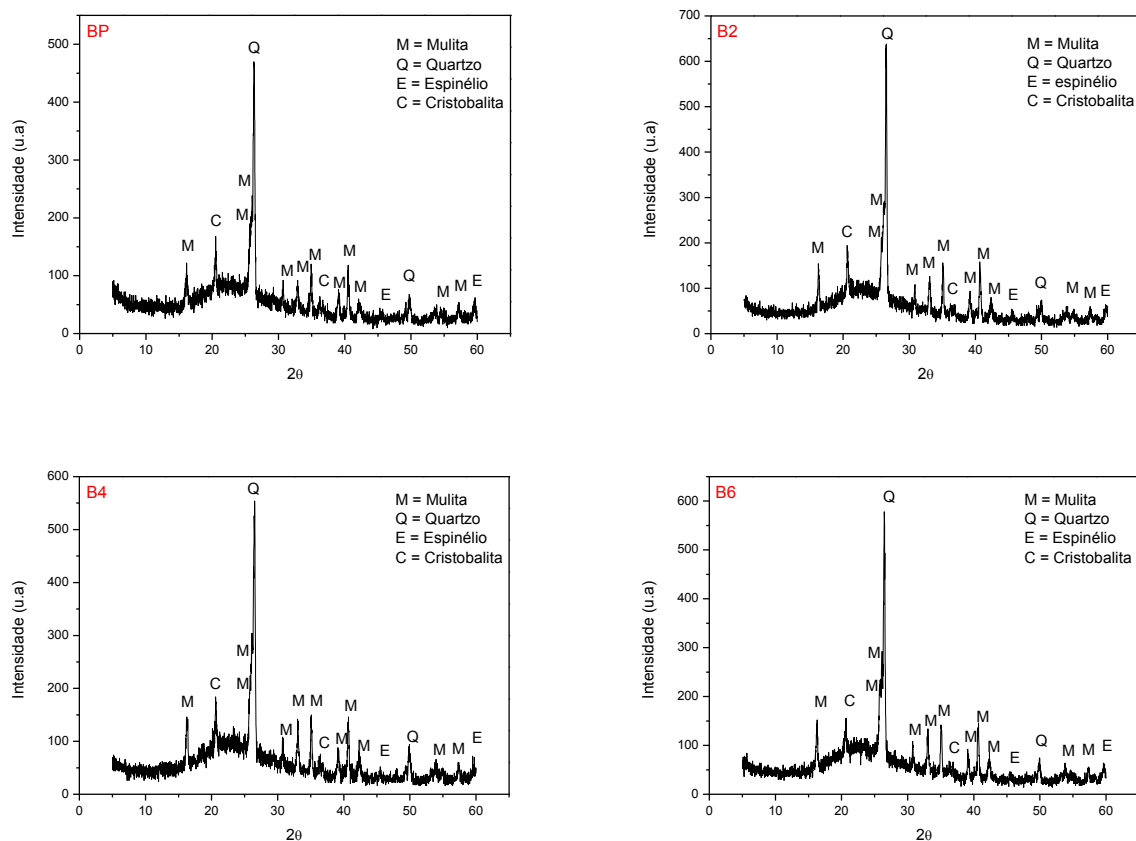


Figura 5.18: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em forno intermitente

Assim como verificado na Figura 5.17, observa-se que as fases presentes para todas as amostras são: mulita, quartzo, espinélio e cristobalita. Também observa-se a presença, de uma banda em 2θ variando de 15 a 30°, caracterizando a presença de fase amorfa, relacionado com a formação de uma grande quantidade de fase líquida formada a partir do aquecimento de argilominerais, devido a destruição da estrutura das fases dos argilominerais, como já mencionado anteriormente.

A Tabela 5.11 apresenta os percentuais de fases das amostras BP, B2, B4 e B6 obtidos pelos difratogramas de raios X da Figura 5.18 após sinterização na temperatura de queima de 1200 °C em forno intermitente.

Tabela 5.11: Percentuais de fases dos corpos de prova das barbotinas após sinterização em forno intermitente a 1200°C

Amostras	%				
	Mulita	Quartzo	Espinélio	Cristobalita	Cristalinidade
BP	60,90	2,34	1,18	5,90	70,22
B2	53,46	6,36	2,44	0,59	62,85
B4	48,85	4,84	1,82	6,15	61,66
B6	45,11	4,73	2,03	8,18	60,05

Fazendo uma análise da Tabela 5.11, observa-se que para todas as amostras a mulita se apresenta como fase majoritária e em maior proporção, quando comparada com os valores apresentados na Tabela 5.10. A queima em forno intermitente favoreceu o aumento da cristalinidade e consequente diminuição da fase vítrea, caracterizada pela banda observada nos difratogramas da Figura 5.18. No entanto a maior cristalinidade não favoreceu o aumento das propriedades mecânica. Provavelmente, um menor controle da taxa de resfriamento tenha proporcionado o aparecimento de trincas causadas pela transformação polimórfica do quartzo ($\beta \rightarrow \alpha$) a 573°C, resultando em estruturas menos compactas. Ou ainda, de acordo com resultados apresentados por Wannagon et al., (2012), uma menor quantidade de fase vítrea formada contribuiu para a diminuição das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova.

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para averiguação da morfologia dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura, utilizou-se uma ampliação de 1000 vezes, sem ataque químico, com o objetivo de avaliar somente a porosidade presente nos corpos-de-prova.

A Figura 5.19 apresenta as micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova, das barbotinas BP, B2, B4 e B6, sinterizados com temperatura de queima de 1200°C em forno contínuo.

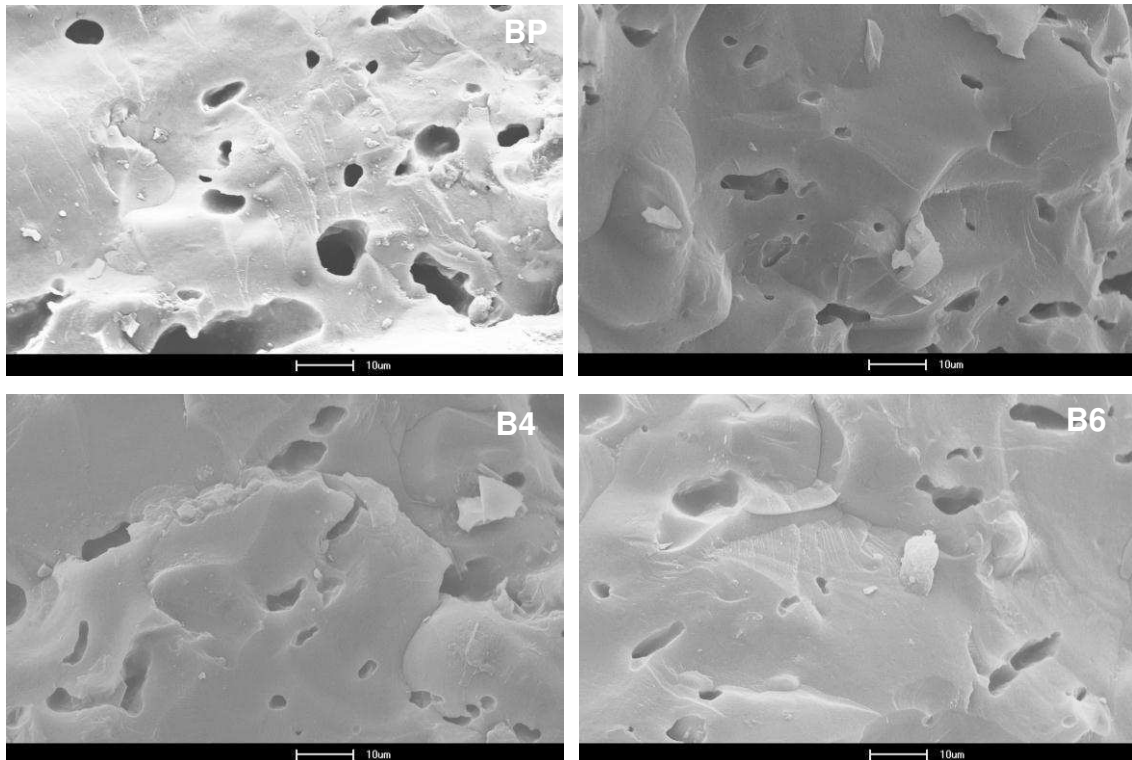


Figura 5.19: Micrografias dos corpos de prova sinterizados em forno contínuo

Pode-se observar que as amostras apresentaram poros grandes, isolados, com formatos pseudo-arredondado, como também reportado por Ke et al., (2013) e Njoya et al., (2012). As peças obtidas com as formulações B2, B4 e B6 se apresentam ligeiramente mais densas, caracterizada pela presença de grandes áreas lisas, nas quais poros isolado são incorporados. É possível observar uma diminuição aparente na quantidade e tamanho de poros, os quais apresentaram diâmetros médio em torno de 5 a 6 μm quando comparados aos poros da amostra BP (7 μm). Provavelmente, a composição química e a distribuição granulométrica favoreceram a cinética das reações, proporcionaram à formação de um maior teor de fase líquida, que conduz a uma redução da porosidade e um conseqüente aumento da resistência mecânica (SOUZA et al., 2011; BERNASCONI et al., 2014).

Os aspectos observados nas microestruturas corroboram com os resultados das propriedades tecnológicas contidos na Tabela 5.8.

Observa-se ainda, em todas as amostras, regiões contendo partículas dispersas, provavelmente partículas de quartzo (NJOYA et al., 2012).

Na Figura 5.20 estão representadas as micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova, das barbotinas BP, B2, B4 e B6, sinterizados com temperatura de queima de 1200°C em forno intermitente.

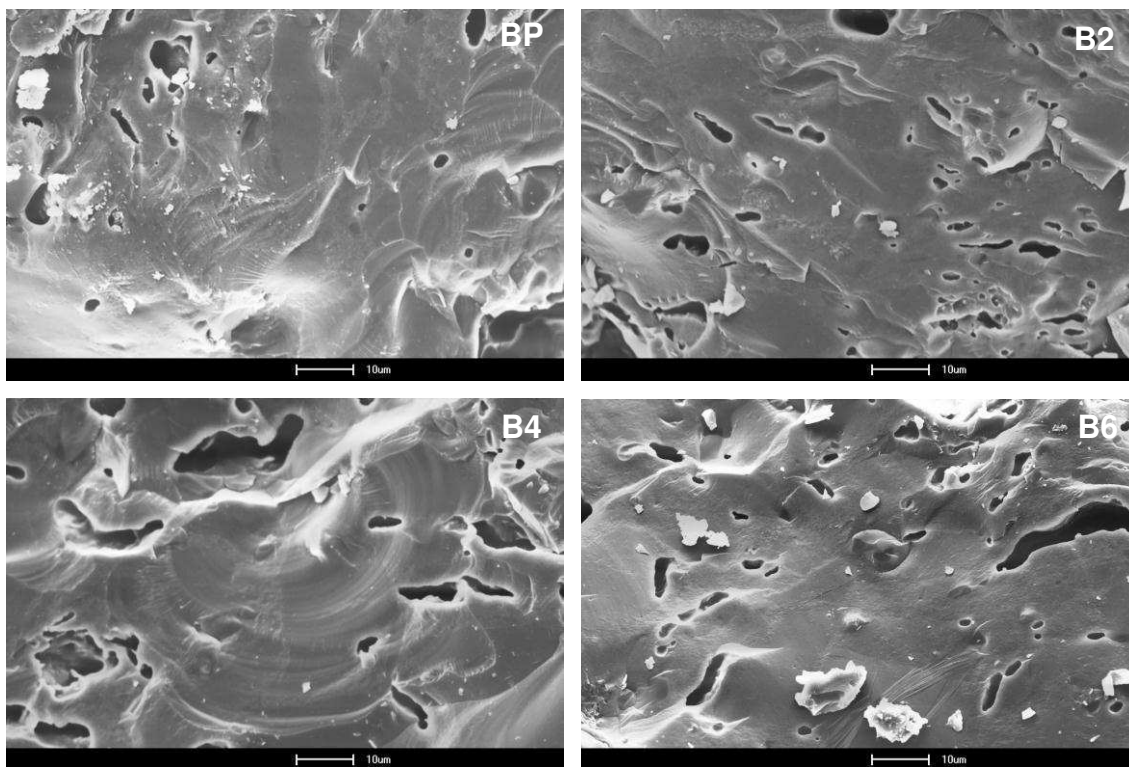


Figura 5.20: Micrografias dos corpos de prova sinterizados em forno intermitente

Comparando-se os difratogramas observa-se que as amostras apresentaram poros abertos, irregulares, isolados e interconectados, como também a presença de trincas. No entanto pode-se observar que a amostra BP se apresenta de forma mais densa.

É possível observar que a queima em forno contínuo favoreu um aumento da quantidade de poros, distribuídos por toda a superfície de fratura, e também no tamanho deles, respectivamente com diâmetro médio em torno de 7 a 9 μm , para os corpos de prova obtidos com as barbotinas com resíduo, quando comparados aos poros da BP (6 μm). A maior quantidade de poros colaborando para uma menor densificação, pode ter contribuído para o aumento das propriedades físico-mecânicas das amostras, descritas na Tabela 5.9. Além disso, é perceptível, em todas as amostras, a presença de algumas partículas dispersas, que provavelmente são de quartzo.

Analisando as Figuras 5.19 e 5.20, nota-se que a queima em forno contínuo favoreceu uma maior densificação dos corpo de prova, vindo a colaborar, certamente, com a melhoria das propriedades físico-mecânicas das amostras. Provavelmente, no forno contínuo houve um maior controle durante o processo de resfriamento, principalmente na faixa onde ocorre a transformação alotrópica do quartzo, a qual gera trincas, que são defeitos volumétricos concentradores de tensões, colaborando com a redução da resistência mecânica dos materiais cerâmicos

De acordo com Zauberas e Riella (2001) e Babisk et al., (2012), durante a queima de uma peça cerâmica, no aquecimento, a 573 °C, há um aumento de volume do produto devido à transformação do quartzo, gerando tensões internas na peça. Enquanto no aquecimento a porosidade e o desenvolvimento das fases vítreas em temperaturas superiores a 900 °C permitem o alívio destas tensões, no resfriamento, na temperatura de inversão do quartzo, a peça já se encontra dura e frágil. A formação das fases vítreas propiciou a densificação da peça, e o quartzo que não se dissolveu na queima encontra-se praticamente envolto por uma matriz de fases vítreas e fases cristalinas. Com a continuidade do resfriamento, as tensões de tração impostas pela matriz no quartzo são aliviadas apenas quando novas superfícies são geradas na peça, isto é, através do surgimento de trincas.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho de incorporação de resíduo de quartzito em massas cerâmicas para uso em louça sanitária, na busca de se encontrar uma alternativa correta para a destinação final do resíduo gerado no processo de extração e beneficiamento do quartzito, afim de minimizar o impacto ambiental causado por ele, as seguintes conclusões foram obtidas a partir dos resultados apresentados:

- O resíduo de quartzito apresenta propriedades térmica, química e mineralógica semelhantes as dos materiais não-argilosos que fazem parte da composição de massa utilizada na produção de cerâmica branca;
- Verifica-se a viabilidade da utilização do resíduo em substituição dos materiais não-plásticos (quartzo e feldspato) no processo cerâmico, para produção de louça sanitária, em até 6% de material, uma vez que, a variação no teor de resíduo não alterou as propriedades reológicas e físico-mecânicas.
- As propriedades apresentadas pelas barbotinas e pelos corpos de prova obtidos com as mesmas apresentaram valores dentro das especificações das normas técnicas.
- O controle da curva de queima do forno contínuo mostrou ser influente sobre os aspectos microestruturais, assim como, sobre a resistência mecânica das peças cerâmicas.
- A queima realizada em forno intermitente proporcionou um aumento na cristalinidade e conseqüente diminuição da fase vítrea.
- A mulita foi a fase majoritária presente nos materiais após a queima.
- Observou-se uma melhoria das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova contendo resíduo sinterizados em forno contínuo.
- Através dos estudos com o objetivo de avaliar a utilização do uso de resíduo de quartzito como matérias primas cerâmicas, conclui-se que este resíduo apresenta grande potencial para aplicação como matéria prima não plástica em composição de massa para produção de louças

sanitárias. Outro fato de grande relevância é que a utilização deste resíduo irá em muito contribuir com meio ambiente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões estão descritas a seguir:

- Estudar os efeitos da incorporação de resíduo até o percentual de 10%.
- Estudar os efeitos da incorporação do resíduo substituindo, parcialmente, apenas o feldspato, uma vez que o resíduo apresentou uma composição química com quantidade e óxidos presentes que mais se aproximam desse mineral.
- Avaliar a influência da taxa de resfriamento em forno intermitente.
- Analisar as propriedades reológicas das barbotinas contendo resíduo.
- Analisar a possibilidade da incorporação do resíduo de quartzito em revestimentos cerâmicos.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15097-1**: Aparelhos Sanitários de Material Cerâmico - Parte 1: Requisitos e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Guia de Aplicação de Rochas em Revestimento**. São Paulo-SP: ABIROCHAS, 2009, 119 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Panorama Mundial do Setor de Rochas Ornamentais e de Revestimento em 2013**. São Paulo-SP: Informe ABIROCHAS 13, 2014, 11 p.

ALVES, H.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles, **Ceramics International**, v. 32, p. 2095-2101, 2012.

BABISK, M. P.; VIDAL, F. W. H.; RIBEIRO, W. S.; AGUIAR, M. C.; GADIOLI, M. C. B.; VIEIRA, C. M. F. Incorporação de Resíduo de Quartzitos em Cerâmica Vermelha, **HOLOS**, v. 6, p. 169-177, 2012.

BERNASCONI, A.; DIELLA, V.; PAGANI, A.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F.; YOUNG, K.; STUART, J.; TUNNICLIFFE, L. The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1353–1360, 2011

BERNASCONI, A.; MARINONI, N.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F.; YOUNG, K. Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body. **Ceramics International**, v. 40, p. 6389–6398, 2014.

BESEN, G. R.; GÜNTHER, W. M. R.; RODRIGUES, A. C. Resíduos Sólidos: vulnerabilidades e perspectivas. A insustentabilidade da geração excessiva de resíduos sólidos. In: SALDIVA, P. (Org.) **Meio Ambiente e Saúde: o Desafio das Metrópoles**. 1. ed. São Paulo : Ex-Libris, 2010. 200 p.

CANOTILHO, M. H. P. S. **Processos de cozedura em cerâmica**. 1.ed. Portugal: Instituto Politécnico de Bragança, 2003. 185 p.

CAVALCANTE, W. F. V.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Estudo do Potencial de Produção de Massas para Revestimento Cerâmico Utilizando Resíduos do Processo de Fabricação de Louças Sanitárias. **Cerâmica Industrial**, v. 13, p. 29-33, 2008.

CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS F.; BENGOCHEA M.A.; FERNANDEZ J. F. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.4065–4069, 2007

CABELLO, M. L. R.; PERES, A. E. C.; MARTINS, A. H.; SILVA, R. G. O.; PEREIRA, C. A. Métodos de Lavra Aplicados à Extração de Rochas Ornamentais. **HOLOS**, v. 5, p. 167-173, 2012.

CORREIA, S. L.; DIENSTMANN, G.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. Efeito do conteúdo de resíduo de pó de ágata na resistência mecânica e propriedades físicas de porcelanas triaxiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51. , 2007, Salvador. **Anais...**Salvador: CBC, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. ; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quim. Nova**, v. 30, p. 146-152, 2007.

DAROLT, R. D. Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piroplasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem. **Cerâmica Industrial**, v. 16, p. 29-34, 2011.

FONSECA, A. T. **Tecnologia do processamento cerâmico**. 1. ed., Lisboa: Universidade Aberta, 2000. 554 p.

FERREIRA, D.E.M.; CHINELATTO A.S.A.; CHINELATO, A. L.; GRALIK G. Estudo da Viabilidade do Uso de Pó de Mármore em Porcelanas Triaxiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55., 2011, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: ABCERAM, 2011. p. 1239.

FILHO, H. D. B; FONTANA, A.; CARVALHO, A.C.; MAIA, B.G. O; CESCONE TO, F.R.; PEREIRA, F. R; OLIVEIRA, A.P. N. Desenvolvimento de Isolantes Térmicos a partir de Fontes Alternativas Minerai s. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 38-42, 2014.

GUERINO, K. B.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Uso de Areia de Fundição como Matéria-prima para a Produção de Cerâmicas Brancas Triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 42-46, 2010.

GUERRERO, L. A.; MAAS, G.; HOGLAND, W. Solid waste management challenges for cities in developing countries. **Waste Management**, v.33, p. 220–232, 2013.

GHIANI, G.; LAGANÀ, D.; MANNI, E.; MUSMANNO, R.; VIGO D. Operations research in solid waste management: A survey of strategic and tactical issues. **Journal Computers & Operations Research**, v. 44, p. 22–32, 2014.

HE, H.; YUE, Q.; QI, Y.; GAO, B.; ZHAO, Y.; YU, H.; LI, J.; LI, Q.; WANG, Y. The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies. **Journal Applied Clay Science**, v. 70, p. 67–73, 2012.

JUNIOR, L. A. G.; SOUZA, M. H. O.; MORENO, M. M. T. Utilização de Rochas Metamórficas como Aditivos às Argilas de uma Mina do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes – SP. **Cerâmica Industrial**, v.12, p. 36-39, 2007.

JUNKES, J.A.; PRATES, P.B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A.M. Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study. **Journal Applied Clay Science**, v. 69, p. 50–57, 2012.

JÚNIOR, T. A. C.; CARVALHO, S. G.; ZANARDO, A. Características Mineralógicas e Químicas do Minério da Mina Morro Alto: Possibilidades de Fabricação de Revestimento Cerâmico Monoporoso por Via Seca. **Cerâmica Industrial**, v.18, p. 28-40, 2013.

KE, S.; CHENG, X.; WANG, Y.; WANG, Q.; PAN, Z. Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles. **Ceramics International**, v. 39, p. 7943–7949, 2013.

KITOUNI, S.; HARABI A. Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials. **Cerâmica**, v. 57, p. 453-460, 2011.

LEE, W.E.; SOUZA, G.P.; MCCONVILLE, C.J.; TARVORN PANICH, T.; IQBAL Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 465–471, 2008.

LINK, M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. PÉREZ. Influência da Razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do Silicato de Sódio na Defloculação de Suspensões Aquosas Empregadas na Conformação por Colagem de Barbotinas. **Cerâmica Industrial**, v.18, p. 25-28, 2013.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B. Caulim. In: LUZ, A. B e LINS, F. A. (Eds). **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Copyright-CETEM/MCT, 2008. p. 255-294.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, v. 56, p. 368-375, 2010.

MÁRQUEZ, J. M.; RINCÓN, J. M. ROMERO, M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 1599–1607, 2010.

MCCONVILLE, C. J., LEE, W. E. Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 2267–2276, 2005.

MARINONI, N.; ALESSIO, D.; DIELLA, V.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. Effects of soda-lime-silica waste glass on mullite formation kinetics and microstructures development in vitreous ceramics. **Journal of Environmental Management**, v. 124, p. 100-107, 2013.

MENEZES, R.R., FERREIRA, H. S.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 48, p. 92-101, 2002.

MENEZES, R.R., FERREIRA, H.S., NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; FERREIRA, H.C. "Use of Granite Sawing Wastes in the Production of Ceramic Bricks and Tiles". **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 1149-1158, 2005.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MEDINA, C.; ROJAS, M.I.S. ; FRÍAS, M. Reuse of sanitary ceramic wastes as coarse aggregate in eco-efficient concretes. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, p. 48–54, 2012.

MILAK. A. V.; RODRIGUES, E. P.; RICARDO, E. T.; TERTULIANO, L. A.; JACINTO, R. P.; GASTALDON, R. S.; TASSI, R.; CARGNIN, M.; MODESTO, C. O.; JUNIOR, A. N. Estudo da Deformação Piroplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzos. **Cerâmica Industrial**, v.12, p. 17-21, 2007.

MINGHUA, Z.; XIUMIN, F.; ROVETTA, A.; QICHANG, H.; VICENTINI, F.; BINGKAI, L.; GIUSTI, A.; YI, L. Municipal solid waste management in Pudong New Area, China. **Journal of Waste Management**, v. 29, p. 1227–1233, 2009.

MIRANDA, S.; PATRUNO, L.; RICCI , M.; SAPONELLI , R.; UBERTINI F. Ceramic sanitary wares: Prediction of the deformed shape after the production process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 215, p. 309–319, 2015.

MORELLI, A. C.; BALDO. J. B. Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 42-46, 2003.

MORAES, E.P.M.; MACHADO, N.R.C.; PERGHER, S.B.C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v. 25, no. 1, p. 63-69, fev. 2003.

NJOYA, D.; HAJJAJI, M.; NJOPWOUO, D. Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material. *Journal Applied Clay Science*, v. 65–66, p. 106 –113, 2012.

OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e de revestimento**. São Paulo-SP: CETESB, 2006. 84 p.

PAGANI, A.; FRANCESCON, F.; PAVESE, A.; DILLA, V. Sanitary-ware vitreous body characterization method by optical microscopy, elemental maps, image

processing and X-ray powder diffraction, **Journal of the European Ceramic Society**. V. 30, p. 1267-1275, 2010.

PAIXÃO, C. A.; CAETANO, L. F.; COLIANTE, J. G. R.; FILHO, L. C. P. S.; BERGMANN, C. P. Estudo da Viabilidade de Utilização de Resíduos Cerâmicos para Confecção de Argamassas. **Cerâmica Industrial**, v. 16, p. 33-38, 2011.

PAGLIARI, L.; DAPIAGGI, M.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F.; A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 3403–3410, 2013.

PEREZ, F. Inovações em Produtos Defloculantes para Barbotinas Cerâmicas de Via Úmida. **Cerâmica Industrial**, v.12, p. 31-33, 2007.

PINHEIRO, P.G.; FABRIS J.D.; MUSSEL W.N.; MURAD E.; SCORZELLI, R.B.; GARG, V.K. Beneficiation of a commercial kaolin from Mar de Espanha, Minas Gerais, Brazil: Chemistry and Mineralogy. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 20, p. 267-271, 2005.

PONTES, I.F.; VIDAL, F.W.H. Valorização de Resíduos de Serrarias de Mármore e Granito e sua Aplicação na Construção Civil. In: SIMPÓSIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE, 5., 2005, Recife. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 117-125.

PORTO, V.S.; CAVALCANTI, M.S.L.; MORAIS, C.R.S. Estudo das Propriedades Reológicas de Massas Cerâmicas para Grés Sanitários Utilizando Resíduos de Vidro Plano em sua Composição. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55., 2011, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: ABCERAM, 2011. p. 2958- 2969.

QUEIROZ, L. F. T.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 279-284, 2010.

QI, Y.F.; YUE, Q.Y.; HAN, S.X.; YUE, M.; GAO, B.Y.; YU, H. Preparation and mechanism of ultra-lightweight ceramics produced from sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 76–84, 2009

RIBEIRO, M. J. P.M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 7-11, 2001.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1992. 446 p.

SANTOS, D. A.; GURGEL, M. T.; MOTA, A. F.; PAIVA, F. I. G. Extração Mineral de Quartzito e sua Aplicabilidade na Construção Civil na Cidade de Várzea – PB. **HOLOS**, v. 4, p. 89-100, 2014.

SCHEINBERG, A., SPIES, S., SIMPSON, M.H., MOL, A.P.J. Assessing urban recycling in low-and-middle income countries: Building on modernised mixtures. **Habitat International**, v. 35, p. 188–198, 2011.

SILVA, J. C.; YADAVA, Y. P.; FERREIRA, R. A. S. Uso de granito como matéria-prima alternativa na fabricação de louça sanitária. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador. **Anais...** Salvador: ABCERAM, 2007.

SILVA, M. A.; PAES JR, H. R.; HOLANDA, J.N.F. Efeito da Adição do Resíduo de Rocha Ornamental nas Propriedades e Microestrutura de Porcelana Elétrica Aluminosa. **Revista Matéria**, v. 17, p. 1119-1127, 2012.

SOUZA, A. J.; PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Efeito da adição de resíduo de rocha ornamental nas propriedades tecnológicas e microestrutura de piso cerâmico vitrificado. **Cerâmica**, v. 57, p. 212-218, 2011.

SOARES, L. G. L.; SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G.; AMADO, R. S. Estudos de Beneficiamento e Caracterização de Quartzo para Obtenção de Silício Grau Solar. In: Jornada de Iniciação Científica, 20., Rio de Janeiro: CETEM, 2012.

SUVACI, E.; TAMSU, N. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 30 p. 3071-3077, 2010.

TUBINO, L. C. B.; BORBA, P. **Etapas do Processo Cerâmico e sua Influência no Produto Final – Massa, Extrusão, Secagem e Queima**. Rio Grande do Sul-RS: Dossiê Técnico – SENAI, 2006, 19 p.

TUNÇEL, D. Y.; ÖZEL, E. Evaluation of pyroplastic deformation in sanitary ware porcelain bodies. **Ceramics International**, v. 38, p. 1399-1407, 2012.

VERGARA, S. E.; TCHOBANOGLOUS, G. Municipal solid waste and the environment: a global perspective. **Annual Reviews**, v. 37, p. 277-309, 2012.

VIERA, E. V.; SOUZA, M. M., GONZAGA, L. M. Caracterização dos Resíduos da Lavra de Quartzitos da Região do Seridó Visando a Produção de Cerâmica para Porcelanato. **Ambiente Mineral – Revista Brasileira de Mineração e Meio Ambiente**, v. 3, p. 16-24, 2013.

WANNAGON, A.; SORNLAR, W.; CHOYCHAROEN, P. Crystalline phases and physical properties of modified stoneware body with glaze sludge. **Ceramics International**, v. 38, p. 4485–4494, 2012.

WEIZENMANN, M.; BRUXEL, F. R.; SANTANA, E. R. R.; OLIVEIRA, E. C. Avaliação da incorporação de resíduo de gemas na massa cerâmica vermelha - um estudo de caso. **Cerâmica**, v. 59, p. 442-447, 2013.

WILSON, D.C., ARABA, A., CHINWAH, K., CHEESEMAN, C.R. Building recycling rates through the informal sector. **Journal of Waste Management**, v. 29, p. 629–635, 2009.

WIECK, R.; FH, J. D. Extrusão em Cerâmica Vermelha: Princípios Básicos, Problemas e Soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 18, p. 16-23, 2013.

YUAN, H. Key indicators for assessing the effectiveness of waste management in construction projects. **Journal Ecological Indicators**, v. 24, p. 476–484, 2013.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 40-45, 2001.

ZANATA, L. O. S. O.; NANDI, V. S. Estudo da Utilização de Resíduo Sólido Proveniente do Processo de Fabricação de Fritas para a Produção de Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 18-23, 2014.